

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química**



**TESIS DOCTORAL**

**Purificación de ciclohexanona obtenida en la oxidación de ciclohexano  
para la fabricación de caprolactama**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**David Lorenzo Fernández**

Directores

**Aurora Santos López  
Arturo Romero Salvador**

**Madrid, 2017**

© David Lorenzo Fernández, 2017

**Universidad Complutense de Madrid**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**Purificación de ciclohexanona obtenida en la oxidación de  
ciclohexano para la fabricación de caprolactama**

*MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR CON MENCIÓN EUROPEA  
PRESENTADA POR*

David Lorenzo Fernández

*Dirigida por los doctores*  
Aurora Santos López  
Arturo Romero Salvador.



El Dr. Arturo Romero y la Dra. Aurora Santos, catedráticos de Ingeniería Química, afirman haber dirigido el trabajo recogido en la presente memoria titulada "Purificación de ciclohexanona obtenida en la oxidación de ciclohexano para la fabricación de caprolactama" que ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, siendo subvencionado por una Beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) con referencia FPU0250/2012, y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentada como Tesis Doctoral.

Madrid,        de        de        .

Vº. Bº de los Directores de la Tesis.

Dr. Arturo Romero Salvador

Dra. Aurora Santos López

El doctorando: David Lorenzo Fernández.





A

*mis padres, hermanos, abuelos  
y a Noemí.*



Esta tesis doctoral ha sido realizada gracias a la beca predoctoral de Formación de Profesorado Universitario con Referencia FPU 0250/2012 concedida por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte y a la financiación aportada por el grupo de investigación *Intensificación de Procesos Químicos y Medioambientales* (INPROQUIMA), de la facultad de ciencias químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Dentro del programa FPU se realizó una estancia en el extranjero de tres meses de duración (Junio-Agosto 2015) en el Department of Chemical Engineering, University College of London dentro del grupo de investigación dirigido por el Profesor David Bogle.





---

## Agradecimientos

---

Resulta extraño escribir las últimas líneas del trabajo que con tanta ilusión empecé hace ya casi seis años. Durante todo este tiempo he conocido personas que han facilitado mi desarrollo como investigador y sobre todo como ser humano, a todas ellas quiero dedicar este capítulo de agradecimientos.

En primer lugar quiero agradecer a los doctores D. Arturo Romero Salvador y Dña. Aurora Santos López, directores y pilares fundamentales de esta tesis. Quiero expresarles mi gratitud por haberme brindado la oportunidad de cumplir este sueño. Quiero agradecer que hayan compartido conmigo su enorme experiencia en el campo de ingeniería química y por enseñarme, aconsejarme, por darme su apoyo, su comprensión, y amistad en los momentos difíciles.

Toda la parte experimental se ha llevado a cabo en los laboratorio del grupo IN-PROQUIMA, donde he conocido a los mejores profesionales. Para mí son los mejores compañeros, quiero decir amigos, que se pueden tener en un grupo. Agradezco a la Dra. Carmen Domínguez y al Dr. Miguel Lominchar, la alegría compartida en los momentos más duros de este trabajo. A las doctoras Juana María Rosas y María Pilar Pico, que no han dejado ni un minuto en creer que podía lograr este objetivo. A los doctores Ernesto Simón, Fernando Vicente y Fernando Pardo por sus consejos, ayuda y sus ánimos sin los cuales esta tesis estaría aun inacabada. Por último quiero dedicar estas líneas al Dr. Sergio Rodríguez por su inestimable ayuda y amistad.

El correcto funcionamiento de un laboratorio es un ideal muy difícil de conseguir, pero gracias a la dedicación, al buen hacer y a los inmensos conocimientos de José Timón, todo ha sido más sencillo. No quiero olvidarme tampoco de Juan de la

Calle, que con sus expertas manos ha fabricado de vidrio los diseños que se nos ocurrían para facilitar mi trabajo experimental. También me gustaría tener palabras de agradecimiento para Inmaculada Erdocia, siempre dispuesta a echarme una mano.

Una de las partes más bonitas de la carrera de un doctorando es la posibilidad de poder asistir a congresos, quiero agradecer al grupo INPROQUIMA la oportunidad brindada para aprender en ellos, pero sobre todo de poder conocer a gente tan especial como el Dr. Gabriel Zarca y el Dr. Jesús Estaban y la Dra. Antía Pérez, unos auténticos profesionales con los que tengo la suerte de compartir amistad.

La mayor ilusión de un profesor es que sus alumnos aprendan y usen lo que se les enseña, por eso Juan Carlos Domínguez se puede sentir orgulloso, que sin su ayuda yo no sería la persona que soy. Dentro de este binomio profesor-amigo también quiero destacar la ayuda prestada por el profesor Eduardo Díez, los consejos y los ánimos de los profesores José Manuel Toledo, Rubén Miranda, Rafael Mayo, Antonio Domínguez y Mayte Mota. También quiero agradecer al Dr. Juan Carlos Sanz, primo y amigo, por presentarme al "gusanillo" del doctorado.

Thanks to Prof. David Bogle for giving me the opportunity to stay at University College of London where I learnt how to use gPROMS. His warmed welcome and valuable help meant that my londoner experience was enriching. Also I want to appreciate the help that Prof. Marisa Mendes provided me, when I needed it the most, she early become in a really friend. But my days in London would not have been the same without my friend Dr. Miguel Vieira, his help, motivation and our sharing dinners and talks, made me a better person.

Quiero agradecer el apoyo recibido de los doctores Carlos Pérez y Cristian Triana, sus enseñanzas de gPROMS que siempre derivaban en buen rollo y amistad.

Quiero agradecer a mis amigos Álvaro Calero, Pedro Martín, Ivan Aldana, Bruno Morán, Pepe Vieito, Sara Jiménez, Martín Montalvo, Ángel Ortega, Juan Ramón Pinar, Sergio Alonso, Miguel Viguera y Carlos Calle que me han ayudado a culminar mis estudios, primero de licenciatura y ahora de doctorado.

Tesón, sacrificio, excelencia, trabajo, buenas personas, son las palabras que elegiría para describir a mi familia: mis abuelos y mis padres que me han dado todo, la mejor educación, me han enseñado el valor del respeto, la confianza. Las excelentes personas tienen excelentes hijos, prueba de ello son mis hermanos Sergio y Borja, mis amigos de toda la vida, de los que no puedo estar más orgulloso. También quiero agradecer el cariño de mis primas y mis tíos.

Por último, no puedo olvidarme de Noemí, mi mujer, que ha sabido aguantarme, ha sabido apoyarme, ha sabido animarme, ha sabido estar a mi lado cuando las fuerzas flaqueaban, ha dado lo mejor de sí para que yo sea lo mejor de mí, y no puedo estar más agradecido.

A TODOS  
MUCHAS GRACIAS DE CORAZÓN  
David.





---

## Índice general

---

<b>1. Resumen/Summary.</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>9</b>
2.1. Poliamidas: Nylon 6 . . . . .	9
2.1.1. El mercado del Nylon 6 . . . . .	10
2.1.2. Propiedades del Nylon 6 . . . . .	12
2.1.3. Usos del Nylon 6 . . . . .	13
2.1.4. Proceso obtención del Nylon 6. . . . .	15
2.2. $\epsilon$ -Caprolactama . . . . .	18
2.2.1. Proceso de producción de la $\epsilon$ -caprolactama . . . . .	19
2.2.2. Proceso de purificación de la $\epsilon$ -caprolactama . . . . .	22
2.3. Ciclohexanona Oxima . . . . .	26
2.3.1. Proceso de producción de ciclohexanona oxima. . . . .	27
2.3.1.1. Oximación ácida (BASF) . . . . .	28
2.3.1.2. Oximación HPO (DSM) . . . . .	30
2.3.1.3. Ammoximación . . . . .	31
2.3.1.4. Producción a partir de hidrogenación de nitrociclo- hexano. . . . .	34

2.4. Ciclohexanona . . . . .	34
2.4.1. Proceso de Producción de ciclohexanona . . . . .	36
2.4.1.1. Hidrogenación de fenol. . . . .	36
2.4.1.2. Hidratación de ciclohexeno. . . . .	38
2.4.1.3. Oxidación en fase líquida de ciclohexano . . . . .	39
2.4.2. Proceso de purificación de ciclohexanona . . . . .	41
2.4.2.1. Etapa de deshidrogenación de ciclohexanol. . . . .	43
2.4.3. Impurezas presentes en la ciclohexanona. . . . .	44
2.4.3.1. Efecto de las impurezas presentes en la ciclohexanona en la calidad de la $\epsilon$ -caprolactama. . . . .	46
<b>3. Objeto del trabajo/Scopes and aims.</b>	<b>49</b>
<b>4. Experimental.</b>	<b>53</b>
4.1. Materiales. . . . .	53
4.2. Instalaciones experimentales y procedimientos . . . . .	55
4.2.1. Reactores para la obtención de modelos cinéticos. . . . .	55
4.2.1.1. Reactores discontinuos de mezcla completa. . . . .	55
4.2.1.2. Reactor de lecho fijo. . . . .	57
4.2.2. Obtención de datos de equilibrio líquido-vapor (VLE) . . . . .	58
4.2.3. Validación de datos de equilibrio y de simulación de rectificación reactiva. . . . .	60
4.2.3.1. Cálculo del número de pisos o etapas de equilibrio . . . . .	62
4.2.3.2. Relación entre el flujo de vapor generado y la potencia aportada en el calderín. . . . .	63

4.2.3.3.	Estudio de la estabilidad de la columna. . . . .	64
4.3.	Métodos de análisis. . . . .	66
4.3.1.	Análisis por GC/FID . . . . .	66
4.3.1.1.	Método de preparación de muestras. . . . .	67
4.3.1.2.	Métodos cromatográficos. . . . .	67
4.3.1.3.	Cuantificación. . . . .	68
4.3.2.	Análisis GC/MS. . . . .	70
4.3.2.1.	Método de preparación de muestras. . . . .	70
4.3.2.2.	Métodos cromatográficos. . . . .	71
4.3.2.3.	Cuantificación. . . . .	71
4.3.3.	Titulación por Karl-Fischer . . . . .	73
<b>5.</b>	<b>Discusión integradora.</b>	<b>75</b>
5.1.	Estudio de las reacciones de condensación. . . . .	78
5.1.1.	Condensación aldólica en medio básico. . . . .	80
5.1.1.1.	Cinética de autocondensación de ciclohexanona. . .	81
5.1.1.2.	Cinética de eliminación de impurezas. . . . .	90
5.1.2.	Condensación aldólica en medio ácido. . . . .	100
5.1.2.1.	Condensación aldólica de ciclohexanona con catali- zador ácido. . . . .	101
5.1.2.2.	Estudio de la eliminación de impurezas en medio ácido. . . . .	112
5.2.	Obtención de datos de equilibrio líquido-vapor (VLE). . . . .	114
5.2.1.	Datos de equilibrio líquido-vapor. . . . .	114

5.2.2. Validación de los parámetros de interacción binaria en la columna de destilación de relleno. . . . .	118
5.3. Modelo de destilación reactiva. . . . .	120
5.3.1. Validación del modelo de rectificación reactiva. . . . .	128
5.4. Optimización. . . . .	136
5.4.1. Estudio del efecto de las variables. . . . .	140
5.4.2. Valores óptimos de operación. . . . .	145
<b>6. Resultados y Discusión.</b>	<b>151</b>
Artículo 1: Kinetic of alkali catalyzed self-condensation of cyclohexanone.	153
Artículo 2: Kinetic model of catalytic self-condensation of cyclohexanone over Amberlyst 15. . . . .	169
Artículo 3: Kinetics of alkali-catalyzed condensation of impurities in the cyclohexanone purification process. . . . .	185
Artículo 4: Vapor-Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation. . . . .	197
Artículo 5: Modelling of a Reactive Distillation in the production process of high purity Cyclohexanone to produce caprolactam. . . . .	215
<b>7. Conclusiones/Conclusions</b>	<b>223</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>237</b>
<b>A. Cálculo de propiedades termodinámicas.</b>	<b>253</b>
A.1. Cálculo de la presión de saturación de los compuestos puros. . . . .	253
A.2. Cálculo de la entalpía de una mezcla líquida. . . . .	253

A.3. Cálculo de la entalpía de una mezcla vapor. . . . .	255
<b>B. Cálculo de propiedades de transporte.</b>	<b>257</b>
B.1. Cálculo de la densidad de una mezcla líquida. . . . .	257
B.2. Cálculo de la viscosidad de una mezcla líquida. . . . .	258
<b>C. Cálculo de hold-up de líquido.</b>	<b>261</b>
<b>D. Cálculo de servicios en los intercambiadores de calor.</b>	<b>263</b>
D.1. Cálculo de caudal de agua de condensación. . . . .	263
D.2. Cálculo de caudal de vapor en el reboiler. . . . .	263
<b>Nomenclatura.</b>	<b>265</b>



---

## Índice de tablas

---

2.1. Propiedades físicas del Nylon 6. . . . .	13
2.2. Principales productores mundiales de Nylon 6. . . . .	18
2.3. Especificaciones de la $\epsilon$ -caprolactama para su uso comercial. . . . .	23
2.4. Principales patentes donde se recogen diferentes métodos de purificación de caprolactama cruda. . . . .	25
2.5. Propiedades físicas de la ciclohexanona oxima. . . . .	27
2.6. Propiedades físicas de la ciclohexanona. . . . .	35
2.7. Catalizadores usados en la reacción de dehidrogenación de ciclohexano. . . . .	44
4.1. Compuestos comerciales usados en la elaboración de los experimentos. . . . .	54
4.2. Propiedades de la Amberlita 15 (Sigma-Aldrich:06423, CAS: 39389-20-3). . . . .	55
4.3. Descripción de los métodos de preparación de muestras analizadas por GC/FID con Sample prep Workbench Agilent 7696A. . . . .	67
4.4. Métodos de análisis configurados en GC/FID. . . . .	69
4.5. Factores de respuesta y tiempos de retención para los compuestos calibrados con los métodos de GC/FID de la Tabla 4.4. . . . .	70
4.6. Descripción de los métodos de preparación de muestras analizadas por GC/MS con Sample prep Workbench Agilent 7696A. . . . .	71
4.7. Métodos empleados en los análisis por GC/MS. . . . .	72



4.8. Qualifiers (QF), tiempos de retención (RT) y factores de respuesta (FR) para los compuestos calibrados con los Métodos de GC/MS descritos en la Tabla 4.7. . . . .	73
4.9. Disolventes para análisis de agua disuelto en matriz orgánicas compuestas por cetonas. . . . .	74
5.1. Conversiones de equilibrio de ciclohexanona obtenidas experimentalmente cuando se parte de ciclohexanona pura ( $C_{ONE,0} = 10190 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) y variables de la Ecuación 5.5. . . . .	87
5.2. Valor de los parámetros cinéticos de las Ecuaciones 5.10 y 5.12 estimados por ajuste de los valores experimentales de $C_D$ frente al tiempo. . . . .	90
5.3. Parámetros cinéticos de las Ecuaciones 5.20 a 5.22 para la condensación de pentanal (2), hexanal (3) y 2-ciclohexen-1-ona (4) con ciclohexanona catalizada con NaOH (experimentos en la Tabla SI-1 del artículo 2). . . . .	99
5.4. Experimentos realizados para estudiar la condensación de 2-ciclohexen-1-ona en medio ácido. . . . .	101
5.5. Experimentos realizados para estudiar la condensación de 2-ciclohexen-1-ona en medio ácido. . . . .	113
5.6. Parámetros de la Ecuación de NRTL (Ec. 5.42) obtenidos por ajuste de los datos VLE obtenidos experimentalmente en las Figuras 5.30 y 5.31. . . . .	118
5.7. Parámetros de configuración de la columna de rectificación de laboratorio en el modelo Radfrac para la validación de los parámetros de interacción binaria. . . . .	119
5.8. Experimentos realizados para la validación del modelo de destilación reactiva en la columna de rectificación de laboratorio con las variables de la TablaC 5.9. . . . .	128
5.9. Condiciones de operación de la columna de rectificación. . . . .	129

5.10. Valores de caudal ( $F$ ) y composición de la corriente ( $z$ ) de alimentación a la columna de destilación reactiva y caudal de destilado ( $D$ ). . . . .	136
5.11. Restricciones empleadas en los algoritmos de optimización MINLP. . .	145
5.12. Valores óptimos de las variables de operación y diseño de la columna cuando opera con los valores de caudal de alimentación y caudales de salida de la Tabla 5.10. . . . .	146
5.13. Composición másica de las corrientes de destilado ( $D$ ) y residuo ( $B$ ) de la columna de rectificación cuando opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12. . . . .	150
7.1. Parámetros de la Ecuación de NRTL (Ec. 5.42) obtenidos por ajuste de los datos VLE obtenidos experimentalmente. . . . .	227
7.2. Valores óptimos de las variables de operación y diseño de la columna cuando opera con los valores de caudal de alimentación y caudales de salida de la Tabla 5.10. . . . .	230
7.3. Parameters of NRTL equation (Eq. 5.42) obtained by fitting of VLE data, which were experimentally obtained in the single equilibrium setup.	235
7.4. Optimal values of operation conditions when the rectification column works under the conditions summarized in Table 5.10. . . . .	237
A.1. Parámetros de la ecuación de Antoine modificada (Ec. A.1). . . . .	254
A.2. Parámetros de la ecuación del calor específico del compuesto puro $j$ en fase líquida. . . . .	255
A.3. Parámetros de la Ecuación de Watson modificada para el cálculo de la entalpía de vaporización de los compuestos puros a una temperatura. .	256
B.1. Valores de los parámetros de la ecuación de Rackett para la densidad de compuestos puros en estado líquido. . . . .	258

B.2. Parámetros de la Ecuación B.4 para el cálculo de viscosidad de los compuestos puros en estado líquido. . . . .	259
--	-----

---

## Índice de figuras

---

2.1. Esquema simplificado de producción del Nylon 6. . . . .	9
2.2. Evolución de la demanda de Nylon 6 en kt/año. . . . .	11
2.3. Principales consumidores de Nylon 6 en 2013. . . . .	12
2.4. Principales usos del Nylon y su distribución según la demanda del mercado en 2015. . . . .	14
2.5. Mecanismo de polimerización de $\epsilon$ -caprolactama para formar Nylon 6. . . . .	16
2.6. Reacción de polimerización de $\epsilon$ -caprolactama. . . . .	16
2.7. Esquema de producción continua de Nylon 6. . . . .	17
2.8. Mecanismo de reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima. . . . .	19
2.9. Reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima con $\text{H}_2\text{SO}_4$ u oleum. . . . .	20
2.10. Proceso industrial de producción de $\epsilon$ -caprolactama cruda con extracción con agua y evaporación. . . . .	21
2.11. Proceso industrial de producción de $\epsilon$ -caprolactama cruda con eliminación del disolvente por destilación. . . . .	21
2.12. Proceso industrial de producción de $\epsilon$ -caprolactama cruda con extracción con agua y cristalización. . . . .	22
2.13. Dependencia de la temperatura de fusión de la ciclohexenona oxima en función del contenido en agua. . . . .	26

2.14. Mecanismo de reacción de la ciclohexanona con hidroxilamina. . . .	27
2.15. Reacción de formación de ciclohexanona oxima patentado por BASF e Inventa . . . . .	28
2.16. Reacción de oximación ácida de formación de ciclohexanona oxima patentado por BASF sin neutralización. . . . .	29
2.17. Reacción HPO de oximación ciclohexanona patentado por DSM me- diante la formación de fosfato de hidroxilamina. . . . .	31
2.18. Ammoximación de ciclohexanona pura con imina como intermedio. .	32
2.19. Ammoximación de ciclohexanona pura con hidroxilamina previamen- te formada por reacción entre el peróxido de hidrógeno y el amoníaco sobre TS-1. . . . .	32
2.20. Diagrama del proceso de ammoximación de ciclohexanona pura con amoníaco y peróxido de hidrógeno. . . . .	33
2.21. Hidrogenación de nitrociclohexano para producir ciclohexanona oxima sobre catalizador ácido Pt–Na/TiO <sub>2</sub> . . . . .	34
2.22. Reacción de hidrogenación de fenol para producir ciclohexanol/ciclohexanona.	36
2.23. Proceso de producción de KA-oil por hidrogenación catalítica de fenol en fase vapor . . . . .	37
2.24. Proceso de producción de KA-oil por hidrogenación catalítica de fenol en fase líquida. . . . .	37
2.25. Reacción de producción de ciclohexanol por hidrogenación parcial de benceno. . . . .	38
2.26. Proceso de producción de ciclohexanol por hidrogenación parcial de benceno e hidratación de ciclohexeno. . . . .	39
2.27. Oxidación catalítica de ciclohexano para producir KA-oil. . . . .	40
2.28. Proceso de producción de KA-oil por oxidación de ciclohexano y la- vado cáustico. . . . .	40

2.29. Proceso de purificación de ciclohexanona . . . . .	42
2.30. Reacción catalítica de deshidrogenación de ciclohexanol para producir ciclohexanona. . . . .	43
2.31. Principales reacciones que tienen lugar en el reactor de deshidrogena- ción de ciclohexanol. . . . .	46
2.32. Principales impurezas pesadas que se forman en el proceso de deshi- drogenación de ciclohexenol. . . . .	46
2.33. Ruta de reacción de las impurezas que afectan a la calidad de la capro- lactma: a) pentanal; b) hexanal; c) 2-ciclohexen-1-ona. . . . .	47
4.1. Reactor isoterma y agitado que opera en discontinuo y a presión infe- rior a 1 bar con destilación incorporada . . . . .	56
4.2. Reactor isoterma y agitado que operan en discontinuo y a presión su- perior 1 bar conseguida por alimentación de N <sub>2</sub> . . . . .	57
4.3. Esquema experimental del reactor de lecho fijo. . . . .	58
4.4. Instalación experimental de una sola etapa de equilibrio usada para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor. . . . .	59
4.5. Datos VLE para la mezcla ciclohexanol (OL) + ciclohexanona (ONE), obtenidos en la instalación en la Figura 4.4 (☒), datos experimentales obtenidos por Shim y Kim (1999) (■) y simulados con la ecuación de NRTL cuyos parámetros son obtenidos de la base de datos Dortmund Data Bank. . . . .	60
4.6. Esquema de la columna de rectificación de relleno capaz de trabajar en continuo y a reflujo total. . . . .	61

4.7. Fracciones molares de ONE en el destilado frente a la composición del residuo en las muestras obtenidas a reflujo total en la columna de relleno y a 1 bar de presión. Las líneas representan los valores que se predicen con la ecuación NRTL con el número de etapas de equilibrio como parámetro. Los símbolos representan los datos experimentales. .	63
4.8. Correlación entre la potencia aportada al reboiler de la columna ( $P_w$ ) y el caudal de vapor generado en cabeza de columna ( $Q_v$ ), cuando se alimentan 200 mL de una mezcla ciclohexanol/ciclohexanona a reflujo total. . . . .	64
4.9. Estudio de la estabilidad de la columna: $Q_f = 2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $Q_D = 0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $Q_B = 1.4\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $C_{CXENONE,f} = 3476\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , $P = 1\text{bar}$ , a) concentración de ciclohexanol en % w:w b) concentración de ciclohexanona en % w:w c) concentración de 2-cyclohexen-1-ona en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . . . . .	65
4.10. Equipo 7696A Sample Prep Workbench de Agilent empleado para la preparación de muestras orgánicas para análisis en GC. . . . .	66
4.11. Equipo Karl-Fischer TitroMatic Crison para el análisis de agua disuelta en mezclas orgánicas. . . . .	74
5.1. Estructura general de la discusión integradora. . . . .	78
5.2. Mecanismo de reacción de condensación aldólica de ciclohexanona por la acción de un catalizador básico. . . . .	79
5.3. Mecanismo de reacción de condensación aldólica de ciclohexanona por la acción de un catalizador ácido. . . . .	80
5.4. Reacción aldólica de autocondensación de ciclohexanona con un catalizador ácido o básico. . . . .	81
5.5. Selectividad de D2 a D3 frente al tiempo de reacción calculadas con la Ecuación 5.1: a) 127 °C b) 138 °C y c) T=149°C. . . . .	83

5.6. Selectividad de D1 a la suma D2 + D3 frente al tiempo de reacción calculadas con la Ecuación 5.2. a) 127 °C b) 138 °C y c) T=149°C. . .	84
5.7. Influencia de la temperatura y la concentración de catalizador en la concentración de dímeros (D) producidos en la reacción de autocondensación de ciclohexanona. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelos cinético de la Ecuación 5.13. . . . .	85
5.8. Influencia de de la presencia de agua en el medio de reacción, en la concentración de dímeros (D) producidos en la reacción de autocondensación de ciclohexanona. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelos cinético de la Ecuación 5.13. . . . .	86
5.9. Ajuste de la conversión de equilibrio de ciclohexanona en la reacción de autocondensación frente a la temperatura. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los valores del ajuste con la Ecuación 5.4. . . . .	88
5.10. Esquema de reacción de condensación aldólica del pentanal (5AL) con la ciclohexanona (ONE) por efecto de la NaOH como catalizador. . .	91
5.11. Esquema de reacción de condensación aldólica del hexanal (6AL) con la ciclohexanona (ONE) por efecto de la NaOH como catalizador. . .	91
5.12. Esquema de reacción de condensación de Michael del 2-ciclohexen-1-ona (CXENONE) con la ciclohexanona (ONE) por efecto de la NaOH como catalizador. . . . .	92
5.13. Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador: a) Conversión de pentanal frente al tiempo de reacción a diferentes rampas de temperatura. b) Rendimiento de la suma de isómeros A frente a la conversión de impureza. Los símbolos representas los datos experimentales. Las líneas representan los valores simulados con las Ecuaciones 5.27 a 5.29. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2. . . . .	93



5.14. Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador: a) Conversión de hexanal frente al tiempo de reacción a diferentes rampas de temperatura. b) Rendimiento de la suma de isómeros B frente a la conversión de impureza. Los símbolos representan los datos experimentales. Las líneas representan los valores simulados con las Ecuaciones 5.27 a 5.29. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2. . . . .	94
5.15. Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador: a) Conversión de 2-ciclohexen-1-ona frente al tiempo de reacción a diferentes rampas de temperatura. b) Rendimiento de la suma de isómeros C frente a la conversión de impureza. Los símbolos representan los datos experimentales. Las líneas representan los valores simulados con las Ecuaciones 5.27 a 5.29. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2. . . . .	95
5.16. Mecanismo de reacción de adición de Michael entre la ciclohexanona y la 2-ciclohexen-1-ona por la acción de un catalizador básico. . . . .	96
5.17. Rendimiento de generación de dímeros D en las reacciones de eliminación de impurezas. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los valores simulados con el modelo cinético de la Ecuación 5.13. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2. . . . .	97
5.18. Validación del modelo cinético, propuesto en las Ecuaciones 5.27 a 5.29, de eliminación de impurezas con NaOH en isoterma. Los experimentos realizados se detallan en la Tabla SI-1 del Artículo 2. . . . .	100
5.19. Generación de dímeros por autocondensación de ciclohexanona por catálisis homogénea ácida. . . . .	102
5.20. Esquema de formación de trímeros y tetrámeros por autocondensaciones sucesivas de ciclohexanona. . . . .	103

- 5.21. Influencia de la Temperatura en a) la conversión de ciclohexanona, b) producción de dímeros (D) y c) producción de trímeros (Ts) usando Amberlita 15 como catalizador y eliminando el agua generada del medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3. . . . . 105
- 5.22. Influencia de la concentración de catalizador en a) la conversión de ciclohexanona, b) producción de dímeros (D) y c) producción de trímeros (Ts) usando Amberlita 15 como catalizador y eliminando el agua generada del medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3. . . . . 106
- 5.23. Influencia de la presencia de agua en el medio de reacción en: a) conversión de ciclohexanona y b)rendimiento D frente al tiempo de reacción a concentración de catalizador contante. Los símbolos sólidos representan los resultados obtenidos a  $P = 0.4$  bar, donde el agua es eliminada por reacción, y los símbolos abiertos son obtenidos  $P = 5$  bar donde el agua está disuelta en el medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3. . . . . 107
- 5.24. Influencia de la presencia de agua en el medio de reacción en: a) conversión de ciclohexanona y b)rendimiento D frente al tiempo de reacción a temperatura de reacción constante. Los símbolos sólidos representan los resultados obtenidos a  $P = 0.4$  bar, donde el agua es eliminada por reacción, y los símbolos abiertos son obtenidos  $P = 5$  bar donde el agua está disuelta en el medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3. . . . . 108
- 5.25. Concentración de agua adsorbida frente a la cantidad de agua producida. Los puntos son los datos experimentales y la son los puntos predichos con la isoterma de Langmuir de la Ecuación 5.36 (condiciones experimentales de la Tabla 2 del Artículo 3). . . . . 110

5.26. Resultados experimentales de conversión de ciclohexanona frente a tiempo espacial a dos temperaturas obtenidos en FBR. Los puntos son los resultados experimentales y las líneas son los valores predichos con el modelo cinético de las Ecuaciones 5.39 y 5.40. Condiciones experimentales explicadas en la Tabla 2 del Artículo 3. . . . .	111
5.27. Resultados obtenidos en lecho fijo (FBR) donde se estudia la estabilidad del catalizador A15: a) conversión y selectividad a dímeros frente time on stream; b) distribución de los compuestos cuantificados frente al T.O.S. La selectividad de los dímeros se define con la Ecuación 5.1, mientras que los rendimientos se calculan con la Ecuación 5.32. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3. . . . .	112
5.28. Datos de equilibrio líquido-vapor para la mezcla ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona a 1 bar. Los símbolos representan los datos experimentales obtenidos en el Artículo 4, las líneas sólidas los datos obtenidos usando la Ecuación 5.42 y los parámetros de la Tabla 5.6. Las líneas punteadas y las raya-punto representan los valores que predicen los por los modelos termodinámicos UNIFAC y comportamiento IDEAL de la fase líquida, respectivamente. . . . .	116
5.29. Datos de equilibrio líquido-vapor para la mezcla ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona a 1 bar. Los símbolos representan los datos experimentales obtenidos en el Artículo 4, las líneas sólidas los datos obtenidos usando la Ecuación 5.42 y los parámetros de la Tabla 5.6. Las líneas punteadas y las raya-punto representan los valores que predicen los por los modelos termodinámicos UNIFAC y comportamiento IDEAL de la fase líquida, respectivamente. . . . .	116
5.30. Valores experimentales de $\ln(\gamma_j)$ obtenidos en el Artículo 4, frente a la composición del líquido a 1 bar para la mezcla ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona. . . . .	117

5.31. Valores experimentales de $\ln(\gamma_j)$ obtenidos en el Artículo 4, frente a la composición del líquido a 1 bar para la mezcla ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona. . . . .	117
5.32. Concentración 2-ciclohexen-1-ona obtenida en las corriente de destilado y residuo de la columna de rectificación de laboratorio empaquetada en función de la razón de reflujo. Los símbolos representan los resultados experimentales en estado estacionario, y las líneas los resultados simulados con el modelo usando los parámetros de la ecuación de NRTL: a) experimentos 6 a 9 ( $C_{CXE,feed} = 2058mg \cdot kg^{-1}$ ) y b) 10 a 13 ( $C_{CXE,feed} = 4678mg \cdot kg^{-1}$ ), condiciones resumidas en la Tabla 1 del artículo 4. . . . .	119
5.33. Esquema de modelo de etapa de equilibrio. . . . .	122
5.34. Esquema del modelo del condensador total. . . . .	124
5.35. Esquema del modelo del reboiler. . . . .	125
5.36. Estructura del modelo de columna de rectificación reactiva, donde $D$ representa el caudal de cabeza, $B$ el caudal de fondo y $F$ el caudal de alimentación. La corriente de alimentación de NaOH ( $F_{NaOH}$ ) puede ser alimentada en cualquier plato de la columna, la corriente de reflujo ( $L_D$ ) sólo a los pisos de la zona de rectificación, y la corriente de vapor generada en la caldera ( $V_B$ ) a los de la zona de stripping. . . . .	127
5.37. Validación experimental del modelo de destilación reactiva en dinámico. a) composición de la corriente de cabeza y b) composición de la corriente de fondo. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva. 130	
5.38. Cromatogramas obtenidos por GC/MS de las corrientes de a) cabeza b) fondo y c) alimentación. . . . .	131

5.39. Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna de destilación reactiva y de la razón de reflujo en la concentración de 2-ciclohexen-1-ona que abandona la columna: a) por la corriente de destilado y b) por la corriente de fondo. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva. . . . .	133
5.40. Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna en la conversión de a) 2-ciclohexen-1-ona y b) ciclohexanona por la reacción de autocondensación. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva. . . . .	134
5.41. Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna en la producción de dímeros. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva. . . . .	135
5.42. Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna de destilación reactiva y de la razón de reflujo en la concentración de ciclohexanona que abandona la columna: a) por la corriente de destilado y b) por la corriente de fondo. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva. . . . .	135
5.43. Influencia de la concentración de NaOH y de la razón de reflujo de operación de la columna de de rectificación reactiva, con $N_{trays} = 45$ , $P = 1 \text{ bar}$ , $P_{alim} = 20$ , $P_{alim,NaOH} = 14$ en a) conversión de 2-ciclohexen-1-ona y b) conversión de ciclohexanona. . . . .	140
5.44. Influencia de la concentración de NaOH y de la razón de reflujo de operación de la columna de de rectificación reactiva, con $N_{trays} = 45$ , $P = 1 \text{ bar}$ , $P_{alim} = 20$ , $P_{alim,NaOH} = 14$ en los costes unitarios totales (TUC). . . . .	141

- 5.45. Influencia de la presión de la columna en la concentración molar de ciclohexanona en la corriente de cabeza y la temperatura del reboiler.  
 $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10mg \cdot kg_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  y  $C_{CXENONE}^D = 15mg \cdot kg^{-1}$ . . . . . 142
- 5.46. Influencia de la presión de la columna en la conversión de ciclohexanona y 2-ciclohexen-1-ona.  $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10mg \cdot kg_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  y  $C_{CXENONE,D} = 15mg \cdot kg^{-1}$ . . . . . 143
- 5.47. Influencia de la presión de la columna en la razón de reflujo y los costes totales unitarios (TUC)).  $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10mg \cdot kg_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  y  $C_{CXENONE,D} = 15mg \cdot kg^{-1}$ . . . . . 143
- 5.48. Influencia de la posición de alimentación de NaOH en la conversión de 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona.  $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10mg \cdot kg_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ , y  $C_{CXENONE,D} = 15mg \cdot kg^{-1}$ ,  $P = 0.1 bar$ . . . . 144
- 5.49. Influencia de la posición de alimentación de NaOH en la razón de reflujo y los costes totales unitarios (TUC).  $N_{trays} = 45$ ,  $P = 1bar$ ,  $P_{alim} = 20$ , y  $C_{CXENONE}^D = 15mg \cdot kg^{-1}$ ,  $P = 0.1 bar$ . . . . . 144
- 5.50. Perfiles de caudal molar de vapor y de líquido en la columna de rectificación que opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12. . . . . 147
- 5.51. Perfiles de temperatura en la columna de rectificación que opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12. . . . . 147
- 5.52. Perfiles de composición másica para el líquido y vapor de: a) ciclohexanona b) ciclohexanol en la columna de rectificación que opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12. . . . . 148
- 5.53. Perfiles de composición másica de 2-ciclohexen-1-ona en el vapor y el líquido en cada etapa de la columna de rectificación cuando opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12. . . . . 149

5.54. Perfiles de composición másica de dímeros y diona en el líquido en cada etapa de la columna de rectificación cuando opera en las condi- ciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12. . . . .	150
---	-----

# CAPÍTULO 1

---

## Resumen/Summary.

---

La importancia que tienen las impurezas en el proceso de producción de Nylon 6 hace que las empresas productoras de esta poliamida sean cada vez más exigentes en la calidad de la materias primas, en este caso la caprolactama, empleada como monómero.

Empresas líderes en el sector de producción de Nylon 6 y/o sus precursores invierten muchos recursos en proyectos de desarrollo que les ayuden a entender la generación y la repercusión de estas impurezas y a diseñar estrategias que les permitan reducir su formación, o favorecer su eliminación, en las etapas de obtención del monómero de la poliamida. Estas etapas son numerosas y van desde el tratamiento de la materia prima del petróleo (generalmente benceno) hasta la obtención de la poliamida en su forma final para su comercialización. Una de las etapas clave en este proceso es la obtención de la ciclohexanona, precursor de la caprolactama.

Partiendo de la información en la literatura (escasa por el carácter industrial de este proceso y su confidencialidad implícita) y de la experiencia del grupo INPROQUIMA en el que se ha realizado esta Tesis Doctoral, se ha establecido como objetivo el diseño de la etapa de purificación de la ciclohexanona, por la importancia que algunas de las impurezas presentes en la cetona tienen en la calidad del producto final.

Con el fin de situar y entender esta etapa en el proceso global de fabricación,



en la introducción se han resumido las etapas del proceso de obtención de Nylon 6. Se describe brevemente la obtención ciclohexanona y producción de caprolactama a partir de ésta y la polimerización del monómero para obtener el Nylon. Estas etapas se relatan desde el producto final a la materia prima. Dado que la tesis se realiza en el ámbito de la ingeniería química, se incluyen y detallan las principales reacciones y mecanismos de reacción que tienen lugar a lo largo de las citadas etapas. Se incluye también la bibliografía más destacada (incluyendo patentes) desde el año 1938, cuando P. Schlack empleó la caprolactama como monómero del Nylon 6.

La obtención de ciclohexanona se lleva a cabo principalmente por oxidación de ciclohexano. Tras la oxidación hay etapas de recuperación de subproductos de oxidación (principalmente ácidos) y reciclaje de ciclohexano para obtener una mezcla ciclohexanol/ciclohexanona que contiene ciertas impurezas y a la que se denomina generalmente KA-OIL. Esta mezcla debe purificarse para obtener ciclohexanona con una calidad suficiente para ser empleada en las etapas de obtención de caprolactama. Este proceso incluye la deshidrogenación catalítica de ciclohexanol y etapas de destilación para eliminar impurezas. Debido a sus puntos de ebullición o formación de azeótropos, la eliminación de alguna de estas impurezas, en la ciclohexanona por destilación, requeriría gastos elevados de energía. Sin embargo, ciertas impurezas deben eliminarse por su importante repercusión en la calidad del Nylon. Este es el caso de la 2-ciclohexen-1-ona y aldehídos como el hexanal. En estos casos, su eliminación por destilación reactiva sería una alternativa efectiva y económica a la destilación tradicional.

Por ello, el principal objetivo de esta Tesis Doctoral es la intensificación del proceso de eliminación de las citadas impurezas en la columna de rectificación, diseñando una etapa de destilación reactiva que permita obtener la ciclohexanona con la pureza requerida. Esta destilación reactiva involucra catalizadores y puede originar subproductos no deseados y pérdida de materia prima. El diseño de la etapa de destilación reactiva tendrá como objetivo minimizar el gasto energético y la pérdida de materia prima para una cierta pureza requerida de ciclohexanona y una concentración de impurezas garantizando la pureza de caprolactama final.

La eliminación de las citadas impurezas por destilación reactiva se consigue promoviendo su condensación con la ciclohexanona, lo cual permite la formación de productos más pesados que son fácilmente eliminados por los fondos de las columnas de purificación, mientras que la ciclohexanona pura se obtiene por cabeza de torre.

El diseño de la destilación reactiva se aborda considerando que la columna está compuesta por pisos donde se alcanza el equilibrio químico, energético y de cantidad de movimiento, y que además, gracias a la adición de un catalizador, en la fase líquida se producen la eliminación de impurezas por reacciones de condensación.

Es necesario seleccionar el catalizador más adecuado (ácido o básico) y su método de empleo (heterogéneo u homogéneo), conocer el mecanismo de condensación, y obtener un modelo cinético que incluya el esquema de reacción y las ecuaciones cinéticas de la reacción deseada y de las posibles reacciones secundarias, en función de las variables del proceso.

Entre los catalizadores ácidos (Amberlita-15,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  y ácido oxálico) y básicos ( $\text{NaOH}$ ) utilizados se ha comprobado que los primeros producen una mayor pérdida de materia prima para una cierta reducción de impureza. Por ello, en el diseño de la destilación reactiva se ha seleccionado el empleo de un catalizador básico adicionado en continuo mediante una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$ .

Una vez conocida la etapa química y los mecanismos de condensación, es necesario describir el comportamiento de los compuestos en destilación. La falta de datos de interacción binaria para las mezclas 2-ciclohexen-1-ona + ciclohexanol y 2-ciclohexen-1-ona + ciclohexanona ha requerido de la estimación experimental de las propiedades termodinámicas de estos sistemas. Para ello, se han obtenido datos en una etapa (VLE) que se han validado en una columna de destilación a escala de laboratorio.

Conocidas las propiedades termodinámicas y los parámetros cinéticos de los compuestos y reacciones en el sistema de destilación reactiva, se modeló esta etapa utilizando el programa gProms, comercializado por la empresa Process Systems Enterprise (PSE), cuya licencia es propiedad de la University College of London (UCL). Este software de lenguaje abierto, a diferencia de otros comerciales (Aspen Plus, Hysys,

Pro II, etc), permite la implementación de ecuaciones cinéticas complejas en las que se tienen en cuenta los efectos de variables tales como concentración de catalizador o la reversibilidad de las reacciones. Por contrapartida, su base de datos no incluye algunos de los compuestos estudiados en esta tesis, por lo que las propiedades termodinámicas y de transporte de cada uno de los compuestos se implementan como funciones cuyos parámetros se obtienen por estimación o partir de datos bibliográficos.

Una vez construido el modelo este se valida en la instalación de destilación de laboratorio, que puede operar en continuo y en estado estacionario. No hay trabajos en literatura que empleen este tipo de instalación de laboratorio en la validación de las simulaciones de destilación y/o destilación reactiva. Sin embargo, la validación en este sistema experimental de los valores obtenidos por simulación, es una garantía mayor de la validez de los parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos experimentalmente en discontinuo cuando se utiliza en la simulación del proceso a escala piloto y/o industrial.

Por último el modelo se optimiza mediante técnicas de optimización no lineal (MINLP), lo que sirve de aproximación a las variables de diseño industrial óptimas para el sistema aquí estudiado .

---

## Summary.

---

The effect of the impurities on the production process of Nylon 6 is making that companies, which produce this polyamide, demand an improvement of the quality of caprolactam, which is used as the monomer.

Leading companies in the production sector of Nylon 6 and / or its precursors are currently investing many resources to develop projects that help production sector to understand the origin and the repercussion of those impurities, and to design strategies that allow them to reduce their formation or to promote their elimination. Several stages are involved from raw material (usually benzene) until the polyamide production for its commercialization. One of the most important steps of this process is the production of cyclohexanone, precursor of caprolactam.

Based on available information in the literature (limited by process confidentiality) and the experience of INPROQUIMA crew, in which this Doctoral Thesis has been carried out. The goal of this work was set as the design of the purification stage of cyclohexanone, due to importance of some of the impurities, which can appear along with the ketone, in the quality of the final product.

Initially, the Nylon 6 process has been summarized in the introduction in order to understand the global process. The production process of Nylon 6 has been summarized, from its polymerization until the production of its precursor cyclohexanone and caprolactam. Since the thesis has been carried out in the field of chemical engineering, the main reactions and reaction mechanisms, which take place during the aforementioned stages, are also described. The most important literature has been also referenced (including patents) since 1938, when P. Schlack used caprolactam as a monomer of

## Nylon 6.

The preparation of cyclohexanone is mainly carried out by oxidation of cyclohexane. Following the oxidation, there are stages in which non-reacted cyclohexane is recovered and some impurities, such as acids and esters, are removed. The final product of this process is a mixture of cyclohexanol/cyclohexanone with some impurities, which is generally denoted as KA-oil. This mixture must be further purified to obtain cyclohexanone with a sufficient quality so as it can be used to obtain caprolactam. This purification process includes a catalytic dehydrogenation of cyclohexanol and several distillation steps to remove the remained impurities. The elimination of some of those impurities, whose boiling points are close to cyclohexanone's or which can form an azeotrope point, could require high energy cost. However, it is crucial that some of this impurities are eliminated because of their significant impact on the quality of Nylon. This is the case for 2-cyclohexen-1-one and aldehydes such as hexanal. For the removal of these impurities a reactive distillation would be an effective and economical alternative to traditional distillation.

Therefore, the main scope of this Doctoral Thesis is the intensification of the process of elimination of the named impurities in a rectification column, in which the pure cyclohexanone is obtained, designing a reactive distillation stage. This reactive distillation involves the use of catalysts that can promote the formation of undesirable by-products and loss of raw material.

The elimination of those impurities by reactive distillation is achieved by promoting their condensation with cyclohexanone, which allows the formation of heavier products. Those can be easily removed through the bottom stream of the purification column, whereas pure cyclohexanone is obtained in the top stream. The design of the reactive distillation stage is aimed to minimize the waste of energy and losses of raw material for a specific required purity of cyclohexanone.

The reactive distillation design has been approached, assuming that the column is composed of trays where the chemical, energy and momentum equilibriums are reached and the elimination of impurities takes place by condensation reactions.

The first step of this work was the selection of the most suitable catalyst (acid or basic) and its method of use (heterogeneous, homogeneous). The mechanism of condensation, and a kinetic model, which includes the reaction scheme and the kinetic equations for the desired reaction, and possible side reactions were also studied.

Basic (NaOH) and acid (Amberlite-15,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ , and oxalic acid) catalysts were tested. It was found that, when an acid catalyst is used, the losses of raw material are greater than when a basic catalyst is added, for a certain degree of reduction of impurity. Therefore, in the design of the reactive distillation, the use of NaOH as a basic catalyst that is continuously added in an aqueous solution was taken into account.

Secondly, due to the lack of binary interaction data for the 2-cyclohexen-1-one + cyclohexanol and 2-cyclohexen-1-one + cyclohexanone mixtures it was necessary the experimental estimation of the thermodynamic properties of these systems. For this purpose, vapor-liquid equilibrium (VLE) data were obtained and those have been validated in a laboratory-scale distillation column.

Having obtained the thermodynamic properties and kinetic parameters of the compounds and reactions, the reactive distillation system was modeled using the commercial program gProms, commercialized by the company Process Systems Enterprise (PSE), whose license belongs to University College of London (UCL). This open language software, unlike other commercial ones (Aspen Plus, Hysys, Pro II, etc.), allows the implementation of complex kinetic equations that take into account the effects of variables such as catalyst concentration or the reversibility of the reactions. In contrast, its database does not include some of the compounds studied in this thesis, so the thermodynamic and transport properties of each of the compounds had to be implemented as functions whose parameters are obtained by estimation or from bibliographic data.

Once the model was built, it is validated in a laboratory distillation column that can operate in continuous and steady state mode. There are no studies in literature that use this type of laboratory facility in the validation of distillation and/or reactive distillation simulations. The validation in this experimental system of the values obtained by simulation is a great guarantee of the validity of the thermodynamic and kinetic

parameters. These were obtained experimentally in discontinuous further extrapolated to a simulation of the process at pilot and / or industrial scale. Finally, the model was optimized by nonlinear optimization techniques (MINLP), which serve as an approximation to the optimum industrial design variables for the system studied here.

## CAPÍTULO 2

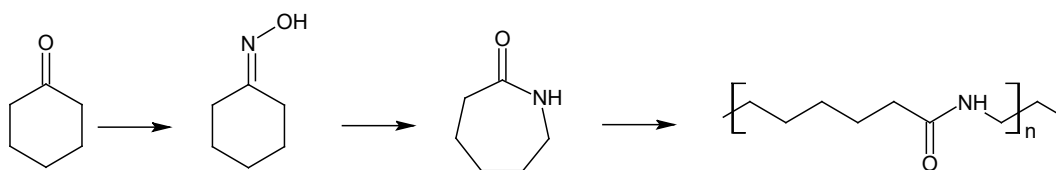
---

### Introducción

---

Son numerosas las aplicaciones en las se pueden encontrar componentes fabricados con Nylon 6, cuyas propiedades se ven afectadas por las impurezas que se deben reducir y/o eliminar durante el proceso productivo.

En este capítulo se hace una revisión bibliográfica de los diferentes intermedios de reacción, estudiando sus propiedades, métodos de producción y aplicaciones, comenzando por el producto final, Nylon 6, y acabando en la ciclohexanona. De modo que el contenido de esta parte se estructura de manera inversa a la reacción simplificada de producción de Nylon 6 presentada en la Figura 2.1, donde se muestra cada uno de los compuestos intermedios de reacción.



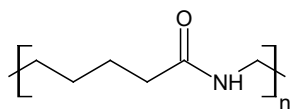
**Figura 2.1:** Esquema simplificado de producción del Nylon 6.

### 2.1. Poliamidas: Nylon 6

El término poliamida hace referencia a una extensa familia de termoplásticos compuesta por polímeros sintéticos que están formados por múltiples grupos -CNOH-



distribuidos de manera recurrente dentro de la cadena.



El subgrupo más importante son las poliamidas conocidas como Nylon, término que hace referencia a todas aquellas fibras lineales derivadas de compuestos alifáticos. Existe una amplia variedad de fibras de Nylon cuyas características y usos dependen del monómero empleado en su síntesis. Las más empleadas industrialmente son las que poseen estructura semicristalina, suponiendo casi el 90 % de la producción total (Kohan y col., 2000).

Las primeras publicaciones que describen el proceso de síntesis de Nylon datan de 1929 (Carothers, 1929), pero fue en 1935 cuando Wallace H. Carothers obtuvo un material cuyas propiedades llevaron a la compañía DuPont, en 1937, a patentar el proceso y producir el Nylon de manera industrial (ACS, 2016; Carothers, 1937; Kohan y col., 2000).

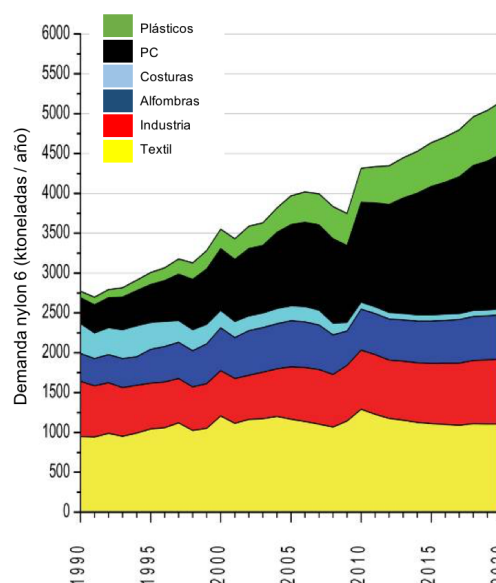
Casi de manera paralela, en 1938, P. Schlack trabajando para la empresa alemana IG Farbenindustrie, sintetizó el Nylon 6, proceso que patentaría tres años más tarde (Schlack, 1941; Matthies y Seydl, 1986). De esta manera se dio origen a la industria del Nylon, siendo el Nylon 6 y el Nylon 6,6 los polímeros más importantes en cuanto a volumen global de mercado y usos.

### 2.1.1. El mercado del Nylon 6

El instituto alemán de investigaciones de mercado PCInylon publica anualmente el "Yellowbook" donde se recoge un amplio estudio de la industria tanto del Nylon 6 como del Nylon 6,6.

En la edición de 2011 se estableció el consumo mundial de Nylon 6 y Nylon 6,6 en 6.8 millones de toneladas (Nylon, 2011). A pesar de la caída sufrida por el mercado en los años 2008 y 2009, éste parece haberse recuperado, alcanzando en 2015 una

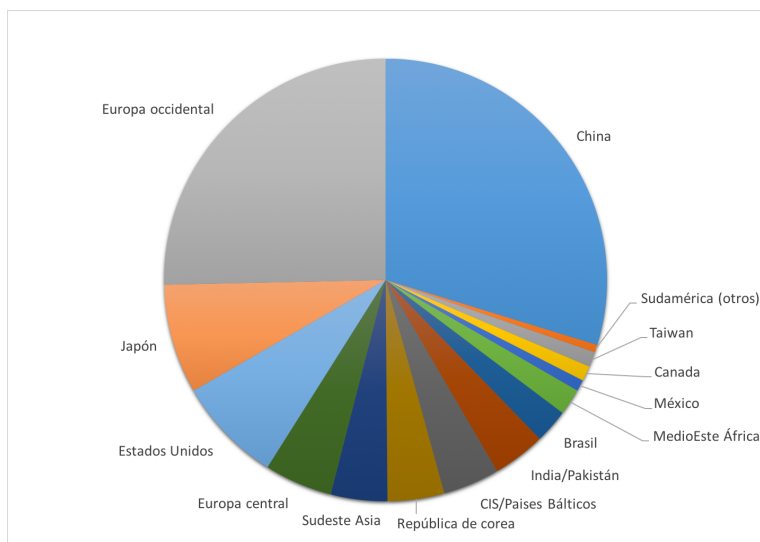
demanda que ronda los 7.2 millones de toneladas. Este aumento ocurre a pesar de la subida del precio de la materia prima. Sin embargo, la industria continúa encontrando aplicaciones que pueden justificar y amortizar su coste. De modo que los investigadores de PCInylon estiman que la demanda global de Nylon 6 crecerá a razón de un 2.3 %, tal y como se muestra en la Figura 2.2. Pese a este incremento, se espera que las dificultades del sector perduren durante una década (Nylon, 2015).



**Figura 2.2:** Evolución de la demanda de Nylon 6 en kt/año. Fuente: Nylon (2015)

En términos geográficos, China es el mayor consumidor de Nylon 6 con casi el 32 % de la capacidad mundial total de 2013, tal y como puede verse en la Figura 2.3. Este dato, unido a los deseos de ser un país autosuficiente, se preveé que China producirá el 40 % del Nylon consumido en 2020, con casi un incremento anual de la producción a razón del 7 % por año (IHS, 2016.).

Inevitablemente, este aumento en la capacidad productora de China, tendrá un efecto en el resto de regiones mundiales, sobre todo en aquellas que exportaban al país asiático, prueba de ello es el cierre de líneas de producción en el resto de Asia: dos líneas en Japón, una en Corea de Sur y una más en la India, en el plazo de dos años. En cuanto a los países de América Latina continuarán abasteciendo por importación desde Europa que es la única región cuyo balance es positivo, donde la exportaciones superan a las importaciones (Nylon, 2015).



**Figura 2.3:** Principales consumidores de Nylon 6 en 2013. Fuente: IHS (2016.)

### 2.1.2. Propiedades del Nylon 6

El Nylon 6 (CAS:25038-54-4) es un sólido duro, semicristalino, de color blanco translúcido, con una temperatura de fusión de 403 K. Sus principales propiedades físicas se recogen en la Tabla 2.1 que se basan principalmente en las siguientes características del polímero (Reimschuessel, 1977):

**Constitución:** peso molecular medio y su distribución, el tipo y densidad de entrecruzamiento, tipo y concentración de grupos terminales, longitud y tipo de ramificaciones.

**Conformación:** tipo y fortaleza de enlaces entre cadenas (puentes de hidrógeno en estado sólido, hidratación y solvatación en disolución).

**Composición:** contenido en agua, concentración y tipo de impurezas o copolímeros y su distribución por la cadena.

**Cristalinidad:** grado de cristalinidad, composición de la fase cristalina (polimorfismo), estructura micromorfológica (cadenas estiradas o plegadas), tipo de la estructura final del polímero.

**Orientación:** de las cadenas y de las estructuras cristalinas.

**Tabla 2.1:** Propiedades físicas del Nylon 6. Fuente:Reimschuessel (1977); Estes y Schweizer (2000); Kohan y col. (2000); Mark (1996); Brandrup y col. (1999)

Propiedad	Valor
Elongación, %	25-400
Resistencia a la tensión, <i>psi</i>	7000-120000
Resistencia a la compresión, <i>psi</i>	7000-140000
Resistencia al rasgado, <i>psi</i>	8000-9000
Dureza Rockwell, <i>R</i>	103-119
Calor específico, $J \cdot (C \cdot g)^{-1} 0^{\circ}C$	1.38
25°C	1.59
80°C	1.97
160°C	2.67
Expansión térmica $\delta l/l, ^{\circ}C$	8.3 E-5
Conductividad térmica, $kJ \cdot (m \cdot h \cdot ^{\circ}C)^{-1}$	0.96-1.05 (20°C)
Calor de fusión (cristalino), $J \cdot g^{-1}$	205.2
Temperatura de fusión, °C	223
Densidad, $g \cdot cm^{-3}$	1.12-1.15
Absorción de agua a saturación, 20°C, %	9-11 %
Resistividad eléctrica (seco), <i>ohm</i>	5.00E+12

### 2.1.3. Usos del Nylon 6

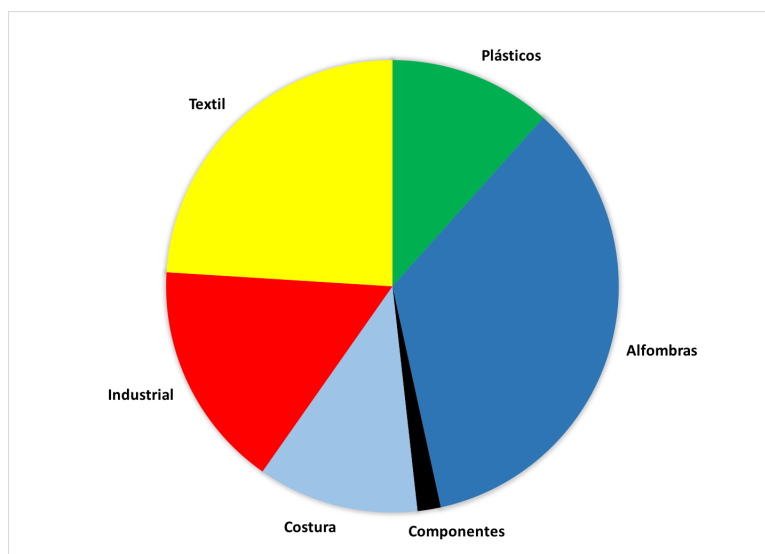
Debido a sus excelentes propiedades, el Nylon 6 es una de las materias primas más empleadas en productos de alto valor añadido en sectores como el del transporte, productos de consumo, componentes de equipos electrónicos, maquinaria, muebles, etc. Su gran tenacidad y capacidad de elongación, su alta resistencia a la abrasión y la estabilidad estructural, que adquiere debido a enlaces puente de hidrógeno, hacen que las fibras de Nylon 6 presenten propiedades superiores a cualquier fibra natural (Reimschuessel, 1977; Estes y Schweizer, 2000).

Según el "YellowBook" publicado por PCInylon en 2015, las principales aplicaciones del Nylon 6 se pueden agrupar en seis categorías, en función de sus aplicaciones finales, que son: fibras textiles, filamentos utilizados en la industria, filamentos para la confección de alfombras, fibras de costura, plásticos para la fabricación de diferentes componentes y plásticos en general. En la Figura 2.4 se representa la demanda de

Nylon 6 para los usos a los que se destinó durante el año 2015 (Nylon, 2015).

En el sector del automóvil el Nylon 6 es una de las principales materias primas usadas para la fabricación de diferentes componentes y plásticos. Dadas sus excelentes características a altas temperaturas y presiones y la compatibilidad con la mayoría de los fluidos usados en esta industria, es uno de los principales componentes no metálicos del motor. Además, se puede encontrar en el interior del coche, formando parte de embellecedores y diferentes piezas. También, es frecuente su uso en aplicaciones electrónicas que aprovechan su resistencia a la abrasión y su estabilidad química como conectores, aislante de cables, etc. La dureza de los materiales de Nylon los hacen especialmente adecuados en la fabricación de skis, ruedas de monopatines, cuerdas de raqueta, etc. En la vida diaria está presente en utensilios de cocina, juguetes, o como recipientes para guardar comida (Reimschuessel, 1977; Estes y Schweizer, 2000; Kohan y col., 2000; Nylon, 2015).

Dentro de la categoría de filamentos o plásticos para la industria, gracias a la resistencia a la corrosión provocada por sustancias químicas y agentes microbiológicos, se usa como componente dentro de cambiadores de calor. Además, cada vez es más frecuente la sustitución de piezas metálicas por estos materiales ligeros y lisos que disminuyen la formación de depósitos y pérdidas de carga (Kohan y col., 2000; Nylon, 2015).



**Figura 2.4:** Principales usos del Nylon y su distribución según la demanda del mercado en 2015. Fuente: Nylon (2015)

### 2.1.4. Proceso obtención del Nylon 6.

La producción de fibras de Nylon 6 se basa en la polimerización de monómeros de  $\epsilon$ -caprolactama. Industrialmente, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo por dos vías que dependen del reactivo usado para iniciar la reacción (Reimschuessel, 1977; Hamielec y Tobita, 2000):

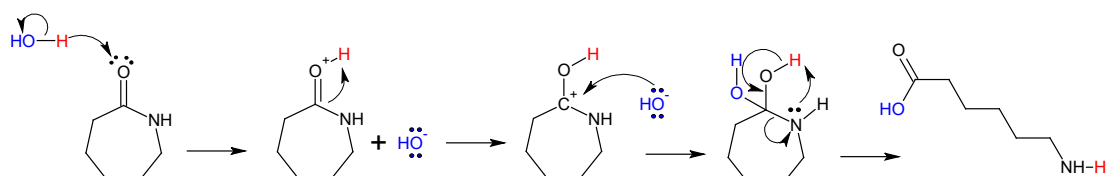
**Polimerización hidrolítica:** es el método más utilizado de manera industrial, en el que el agua rompe el anillo de  $\epsilon$ -caprolactama.

**Polimerización aniónica:** en este método es una base fuerte la que inicia el proceso bajo condiciones anhidras.

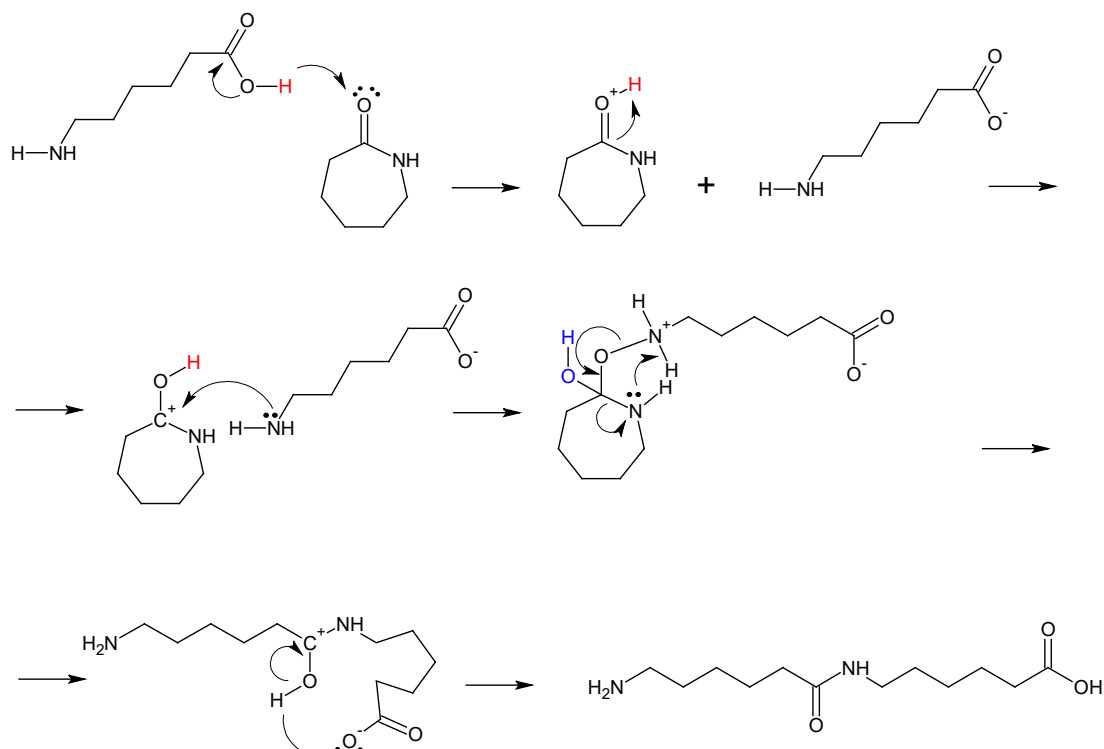
El proceso de polimerización hidrolítica se inicia con el ataque nucleófilo del agua que provoca la apertura del anillo, formando el ácido aminocaproico, como se ve en la etapa de iniciación de la Figura 2.5, donde se esquematiza el mecanismo de la polimerización. Los extremos de la molécula del ácido así formado pueden comportarse como una base (parte amina) o como un ácido (parte ácido carboxílico). La parte ácida, puede reaccionar de nuevo por ataque nucleófilo con la  $\epsilon$ -caprolactama formando el carbocatión, que a su vez puede reaccionar bien con otra molécula de agua o con la parte amina del ácido, formándose, el dímero que puede reaccionar con el resto de cadenas o moléculas nuevas de  $\epsilon$ -caprolactama, esta es la etapa de propagación esquematizada en la Figura 2.5.

Durante el proceso de polimerización las moléculas de caprolactama se agregan de manera aleatoria a los lados activos de la cadena, además, las diferentes cadenas pueden condensar entre sí. Por este motivo las moléculas de Nylon 6 resultantes no tendrán un peso molecular uniforme, sino una distribución.

Este proceso se propaga hasta que se terminan los reactivos, o se dan reacciones de terminación con impurezas, que modifican las propiedades del producto final (peso molecular medio, color, resistencia, etc.) (Reimschuessel, 1977; Hamielec y Tobita, 2000). La reacción general de polimerización se muestra en la Figura 2.6.

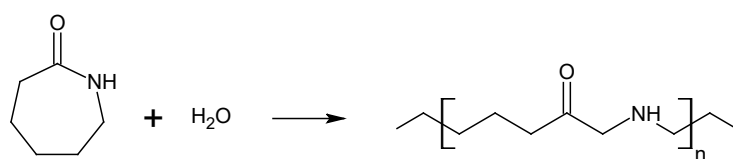


(a) Iniciación: formación del ácido aminocaproico.



(b) Propagación: ataque nucleófilo del ácido aminocaproico.

**Figura 2.5:** Mecanismo de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactama para formar Nylon 6.



**Figura 2.6:** Reacción de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactama.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en un proceso donde el reactor opera en discontinuo o en continuo (Reimschuessel, 1977). Siendo este último el preferido por la mayoría de los productores de Nylon 6 enumerados en la Tabla 2.2 (Kohan y col., 2000).

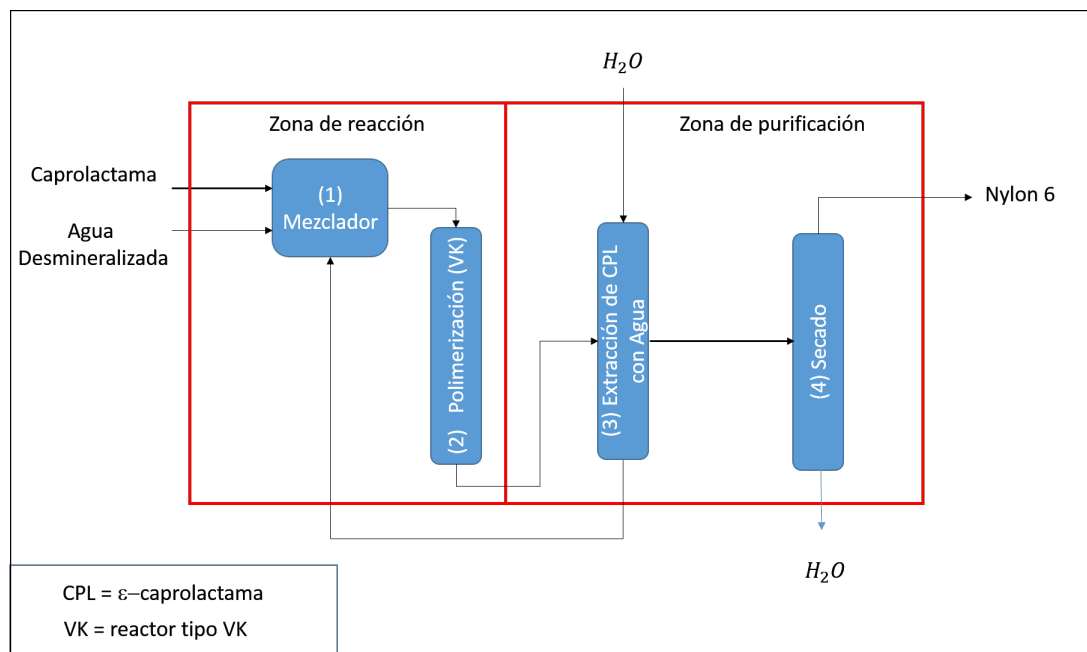
**Proceso discontinuo:** el proceso de polimerización se lleva a cabo en un reactor agitado tipo "kettle". La principal ventaja es que con el mismo equipo se pueden desa-

rollar polímeros de diferentes calidades. Sin embargo, el coste de operación es elevado y la calidad puede variar entre diferentes cargas.

**Proceso continuo:** el proceso, esquematizado en la Figura 2.7, se inicia con la Etapa 1, donde se mezcla caprolactama y agua desmineralizada.

La corriente resultante se alimenta a la etapa de polimerización (Etapa 2) donde se calienta en un intervalo de temperatura de 220 a 270 °C, con tiempos de residencia desde 12 a 24 h en función de las características del producto final (Reimschuessel, 1977). El reactor donde se lleva a cabo es un reactor tubular vertical, que opera a presión atmosférica, desarrollado en Alemania y conocido como VK tube (Vereinfacht Kontinuierlich = continuo simplificado). Se compone por dos secciones: en la parte superior se calienta la mezcla, mientras que el polímero se forma en la sección inferior.

La corriente resultante que abandona la zona de reacción contiene una cantidad de  $\epsilon$ -caprolactama entre un 7 y un 10%. Este exceso se extrae mediante un lavado con agua que dura entre 8 y 12 horas (Etapa 3), donde se reduce el contenido de reactivo sin reaccionar hasta valores comprendidos entre el 0.2 y el 0.3 % (Fergusson y col., 2002).



**Figura 2.7:** Esquema de producción continua de Nylon 6.



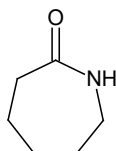
El polímero resultante se somete a un secado donde se minimiza la cantidad de agua como impureza, el contenido en agua y de  $\epsilon$ -caprolactama deben de ser reducidos al mínimo, para evitar cualquier problema en los procesos posteriores de preparación del producto comercial (Kohan y col., 2000).

**Tabla 2.2:** Principales productores mundiales de Nylon 6. Fuente: (MATWEB, 2017).

Empresa	Nombre comercial
Allied Signal	Capron
Adell Plastics	Adell B
BASF	Ultamid B3S
BAYER	Durethan 6
Clariant	Renol
DSM	Akulon (M&K)
DuPont	Zytel 6
EMS-Grivory	Grilon
Enichem	Nivionplast B
Mitsubishi Engineering-Plastics	Novamid
Solvay	Technyl
Omni-Plastic	Omnilon-6
UBE	Ube Nylon 6
SABIC Inovation Plastic	Noryl
Honeywell	Capran
Henkel	Dinalon
Wellman	Wellamid Nylon 6

## 2.2. $\epsilon$ -Caprolactama

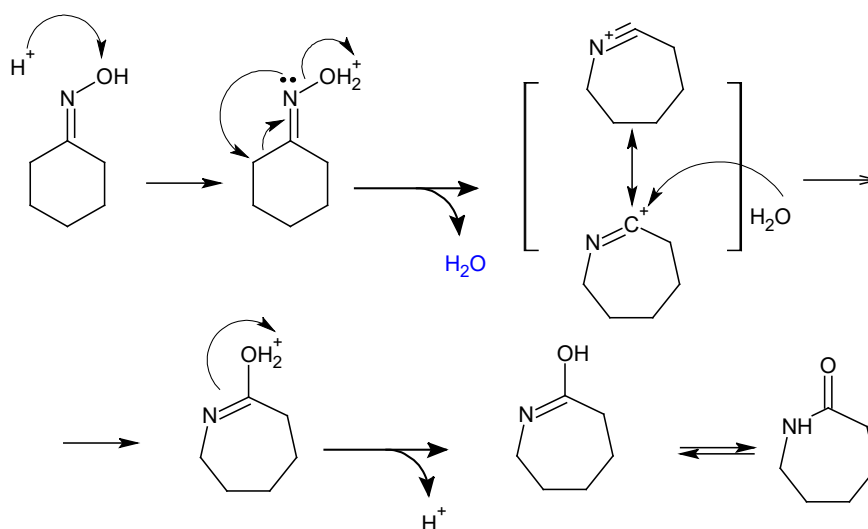
La  $\epsilon$ -caprolactama es un sólido cristalino, blanco e higroscópico a temperatura ambiente, muy soluble en agua. Fundida, es un excelente disolvente de compuestos orgánicos polares y aromáticos.



La caprolactama fue obtenida por primera vez en 1899 por cristalización del ácido aminocaproico. Sin embargo, sería O. Wallach quién la sintetizaría por transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima en medio ácido. Este proceso cobra importancia comercialmente cuando en 1938, P. Schlack empleó la caprolactama como monómero del Nylon 6 (Ritz y col., 2000b). El 90 % de la producción mundial de  $\epsilon$ -caprolactama se consigue por el proceso convencional, que parte de la ciclohexanona oxima (Ritz y col., 2000b).

### 2.2.1. Proceso de producción de la $\epsilon$ -caprolactama

La ciclohexanona oxima produce  $\epsilon$ -caprolactama mediante la reacción de transposición de Beckmann que provoca la rápida apertura del anillo y su posterior transposición catalizada por un ácido de Lewis. El mecanismo se esquematiza en la Figura 2.8 (Klein, 2013; Li, 2009; Ogata y col., 1955; Nguyen y col., 1997; Yamabe y col., 2005).

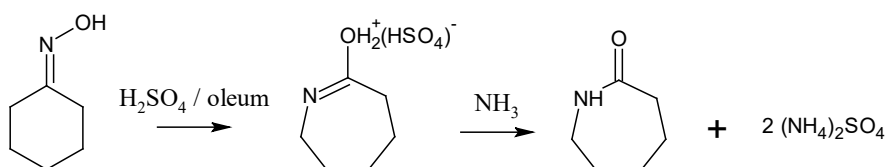


**Figura 2.8:** Mecanismo de reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima.

La mayoría de los productores de caprolactama usan como ácido de Lewis, para catalizar la reacción, el ácido sulfúrico u oleum. Debido a que la reacción es muy exotérmica, la ciclohexenona oxima sólida se debe alimentar en el reactor de transposición de manera simultánea con el oleum (27 %) con una relación molar de 1 a 1.05 (Ritz y col., 2000a; Fisher y col., 2000; Zuidhof y col., 2010).

La reacción tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 70–130°C, a fin de mantener la caprolactama formada y la oxima en fase líquida (Smeets y Hangx, 2005). El tiempo de residencia, un factor clave para reducir las impurezas generadas en reacciones secundarias, es del orden de 20 minutos, bajo las condiciones descritas (Zuidhof y col., 2010).

En las Figuras 2.10-2.12 se muestran los principales procesos de producción de  $\epsilon$ -caprolactama. Todos ellos tienen en común la zona de reacción (Etapas 1 y 2) donde tiene lugar la transposición. El principal producto de la Etapa 1 es el sulfato de caprolactama que se hidroliza por la adición de amoníaco en la Etapa 2. La reacción general se muestra en la Figura 2.9.



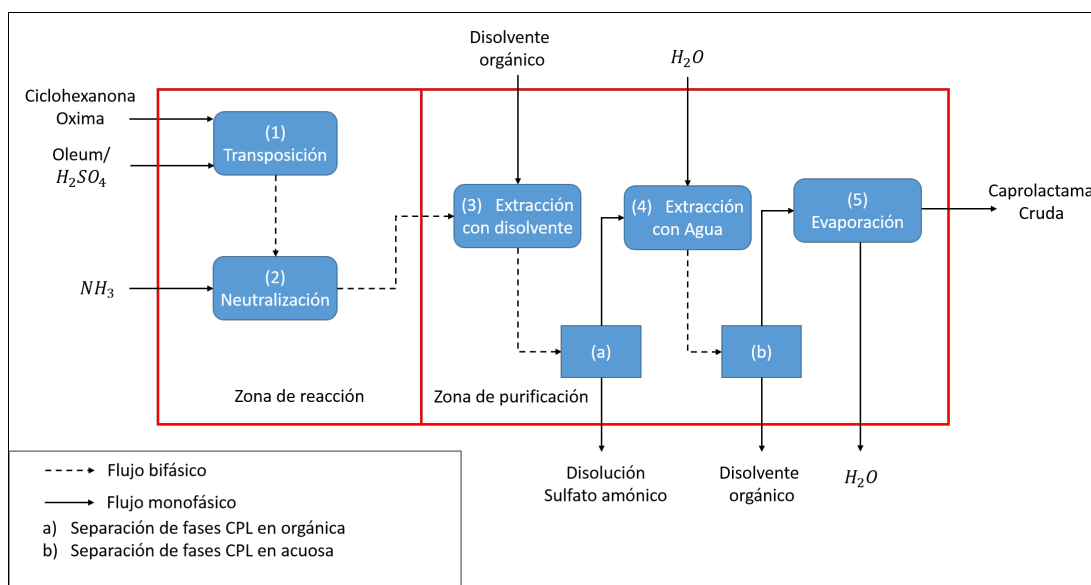
**Figura 2.9:** Reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u oleum.

La corriente que abandona el reactor de neutralización (Etapa 2) es una mezcla bifásica de aceite de lactama (fase orgánica) y una disolución de caprolactama y sulfato amónico en agua (fase inorgánica). Esta corriente se trata con un disolvente orgánico en la Etapa 3, antes benceno y ahora tolueno, que extrae la caprolactama de la fase acuosa y disuelve el aceite de lactama eliminando todo el contenido en sales y agua de la fase orgánica.

De la Etapa de extracción 3 se obtiene una disolución de sulfato amónico y caprolactama formada en reacción (Fischer, 2014; Zurbano, 2007). Después de esto, la corriente rica en caprolactama se debe concentrar eliminando el disolvente orgánico que se recircula al proceso. Existen diferentes configuraciones del proceso (Zurbano, 2007; Ritz y col., 2000a) que se describen a continuación:

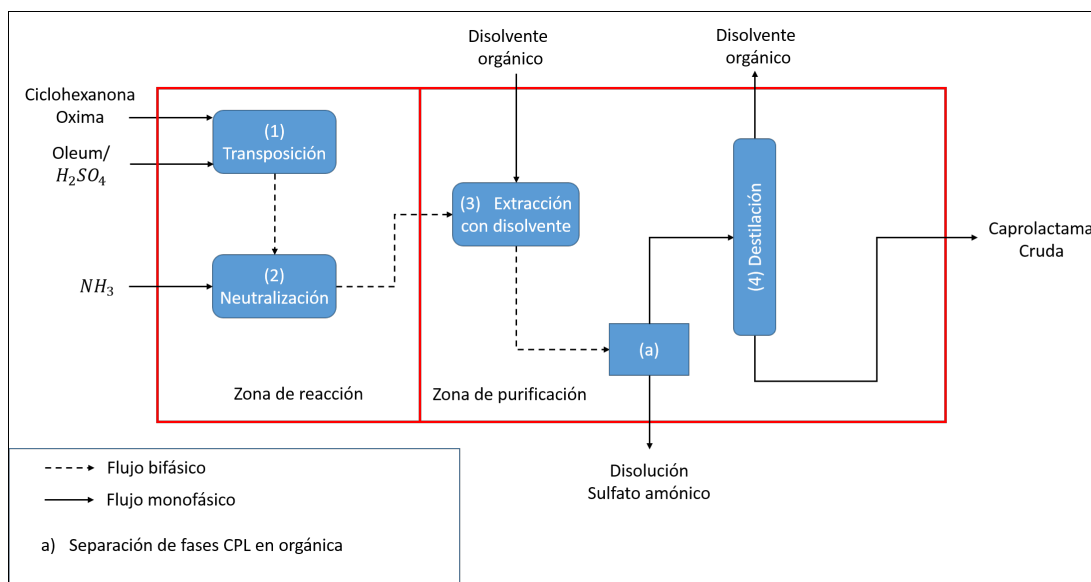
- I) La caprolactama se reextrae con agua, Figura 2.10 (Etapa 4) formándose dos corrientes inmiscibles, la fase acuosa, con un 50% de caprolactama se somete a una evaporación a vacío (Etapa 5) donde se obtiene agua y caprolactama cruda

(Fischer, 2014).



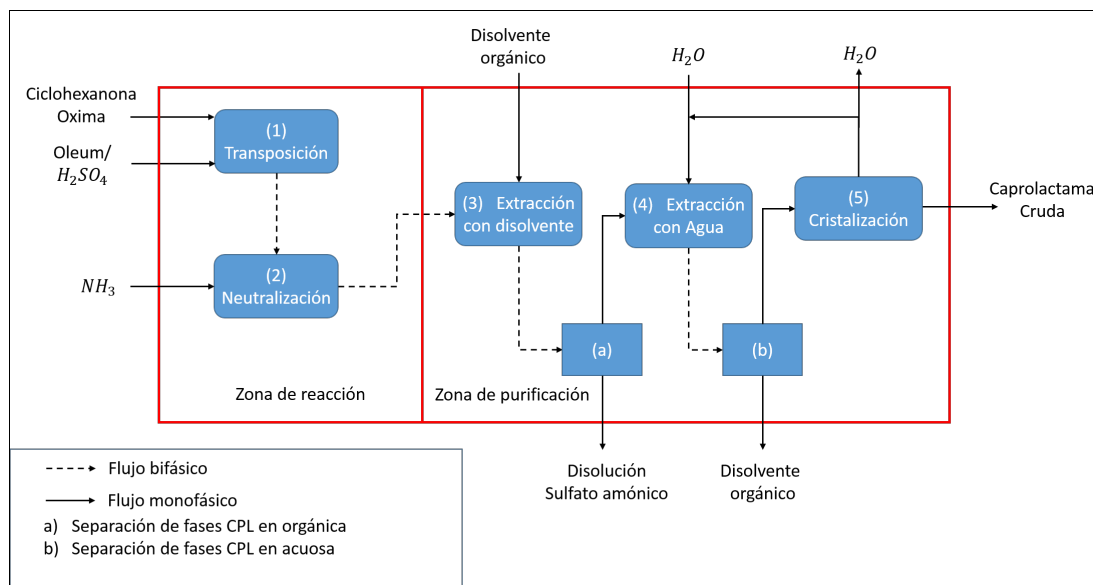
**Figura 2.10:** Proceso industrial de producción de ε-caprolactama cruda con extracción con agua y evaporación.

II) El disolvente orgánico, adicionado en la Etapa 3 de la Figura 2.11 , se elimina mediante destilación (Etapa 4) donde se obtiene caprolactama cruda por fondos, y se recupera el disolvente (Simons y Zevert, 2002).



**Figura 2.11:** Proceso industrial de producción de ε-caprolactama cruda con eliminación del disolvente por destilación.

III) El disolvente se elimina por extracción con agua que donde la caprolactama es más soluble (Etapa 4 de la Figura 2.12), la caprolactama cruda se obtiene por cristalización (Etapa 5) (Joris, 1957; Tan y col., 1990).



**Figura 2.12:** Proceso industrial de producción de  $\epsilon$ -caprolactama cruda con extracción con agua y cristalización.

El empleo de zeolitas ácidas como HY-20, HY-50, HY-100, HYD, y HZSM-5 ácidas ha sido estudiado como alternativa al uso de oleum como catalizador de transposición de Beckmann, a temperaturas de reacción comprendidas entre 61-154 °C, dependiendo del disolvente orgánico empleado (Corma y col., 1991). La principal ventaja que presentan estos catalizadores frente al oleum, es su fácil eliminación del medio, puesto que no es necesaria una etapa de neutralización, y por tanto no se produce sulfato amónico. Además, su manejabilidad es más sencilla y se reducen los problemas de corrosión de equipos, la aparición de de corrientes residuo, etc. (Corma y col., 1991).

### 2.2.2. Proceso de purificación de la $\epsilon$ -caprolactama

El acusado efecto de las impurezas en el proceso de polimerización, hace que los consumidores de caprolactama sean muy exigentes con las especificaciones de calidad para este monómero (Fisher y col., 2000; Yu y col., 2005). En la Tabla 2.3, se recogen las especificaciones para la caprolactama comercial y los ensayos para su determinación (Fisher y col., 2000; Zurbano, 2007; Ritz y col., 2000a).

A fin de cumplir con las especificaciones requeridas por los fabricantes de Nylon 6, la caprolactama debe someterse a un proceso de purificación consiguiendo purzas

dentro del intervalo 99.90 al 99.94 % siendo el agua la principal impureza (Ritz y col., 2000a).

**Tabla 2.3:** Especificaciones de la  $\epsilon$ -caprolactama para su uso comercial. Fuente: (Fisher y col., 2000; Zurbano, 2007; Ritz y col., 2000a)

Propiedad	Valor	Ensayo
Punto de solidificación en seco (valor mínimo), °C	69	En base seca
Color, APHA (valor máximo)	5	APHA de solución 50 %: ISO 8112:1984
Número de permanganato (valor mínimo), s	10000	Tiempo en alcanzar color: ISO 8660
Número de absorción de permanganato (valor mínimo)	5	Espectrofotometría: ISO 8660:2002
Humedad (valor máximo), %	0.14	Valoración Karl-Fisher
Hierro como Fe (valor máximo), ppm	0.5	Espectrofotometría
Bases Volátiles como NH <sub>3</sub> (valor máximo), ppm	10	Norma ISO: 8661:1988
Ciclohexanona Oxima (valor máximo), ppm	10	HPLC: ISO 15033:2007
Alcalinidad libre (Valor máximo), meq/kg	0.04	Valoración
Acidez (valor máximo), meq/kg	0.05	Valoración
Absorbancia UV a 290 nm, (valor máximo)	0.05	Espectrofotometría: ISO 7059:1982

La caprolactama cruda que abandona la zona de separación de la Figuras 2.10, 2.11 ó 2.12 se trata en un tren de purificación para obtener caprolactama de alta pureza apta para su uso en la producción de Nylon 6. Existen numerosas patentes que recogen los diferentes procesos de purificación los cuales dependen de la necesidad de eliminar impurezas concretas asociadas al proceso de producción (Zurbano, 2007). Algunos de los tratamientos que se suelen realizar se describen brevemente a continuación:

**Resinas de intercambio iónico:** muy útiles para eliminar impurezas iónicas y partículas (Yu y col., 2005; Ritz y col., 2000a; Gupta y Kothari, 1997; Inaba y col., 1993)

**Destilación a alto vacío:** la caprolactama cruda se somete a varias etapas de destilación, eliminando impurezas ligeras y bases volátiles.

**Hidrogenación:** ayuda a eliminar impurezas insaturadas (Thijert y col., 1996).

**Cristalización :** muchas de las impurezas pueden eliminarse por cristalización de la caprolactama cruda (Joris, 1957).

En la Tabla 2.4 se describen algunas técnicas que se emplean en el proceso de purificación para obtener caprolactama de alta pureza (Zurbano, 2007).

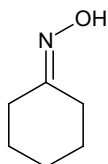
**Tabla 2.4:** Principales patentes donde se recogen diferentes métodos de purificación de caprolactama cruda. Fuente: Zurbano (2007)

Compuestos	Referencia	Empresa	nº de Patente	Proceso de Purificación
Oximas/color	Immel y Schwarz (1975)	Bayern	US 3899485	Se trata la caprolactama cruda sólida con un disolvente orgánico (alcoholes, ésteres o cetonas) durante 60 horas a temperaturas por debajo de 50°C.
Color	Horn y Fuchs (1982)	Bayern	GB 1403341	Purificación de la caprolactama cruda 1) disolución en un disolvente a baja temperatura 2) cristalización 3) filtración 4) destilación.
Sulfatos alcalinos	Inaba y col. (1993)	UBE	US 5245029	La caprolactama cruda en disolución acuosa se circula por resinas de intercambio iónico y el producto se destila.
Insaturados	Thijert y col. (1996)	DSM	EP 0655487 B1	La caprolactama cruda obtenida por evaporación se somete a hidrogenación catalítica.
Octahidrofenaquina	Kajikuri y col. (1995)	Sumimoto	EP 0641778 A1	Hidrogenación en medio ácido y temperatura (100-180°C) de la caprolactama cruda sobre paladio.

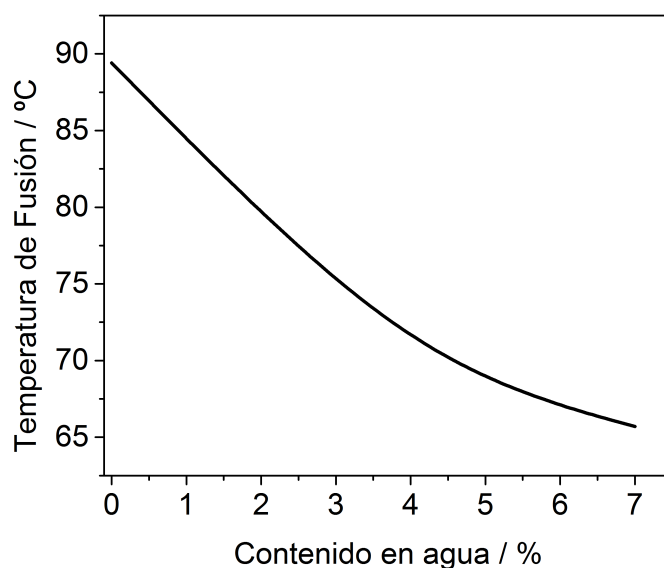


## 2.3. Ciclohexanona Oxima

La ciclohexanona oxima (CAS: 100-64-1) es un sólido blanco cristalino capaz de sublimar a temperatura ambiente.



Su temperatura de fusión está muy influenciada por la cantidad de agua que queda ocluida cuando cristaliza, tal y como se muestra en la Figura 2.13, siendo menor cuanto mayor es el porcentaje de humedad (Ritz y col., 2000a). El resto de propiedades físicas se resumen en la Tabla 2.5.



**Figura 2.13:** Dependencia de la temperatura de fusión de la ciclohexanona oxima en función del contenido en agua. Fuente: Ritz y col. (2000a)

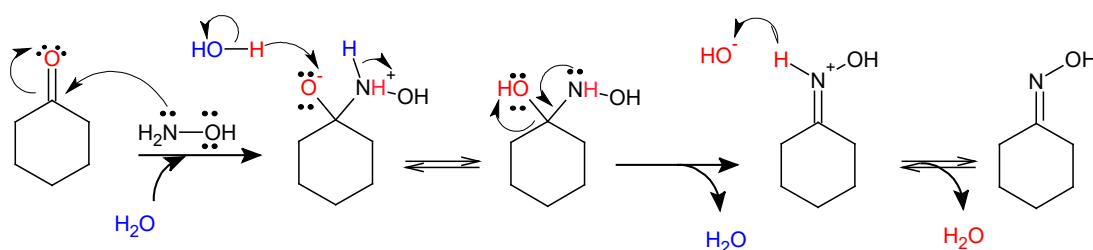
Industrialmente, la ciclohexanona oxima se usa como reactivo en el proceso de producción de  $\epsilon$ -caprolactama, sin embargo también puede someterse a reducción catalítica con hidrógeno para producir ciclohexilhidroxilamina y ciclohexilamina (Ritz y col., 2000a).

**Tabla 2.5:** Propiedades físicas de la ciclohexanona oxima. Fuente: (Ritz y col., 2000a)

Propiedad	Valor
Masa Molecular, $g \cdot mol^{-1}$	113.16
Punto de ebullición, °C a 101.3 kPa	209.8
6.7 kPa	130
1.3 kPa	96
0.4 kPa	74
Densidad $kg \cdot L^{-1}$ a 100°C	0.969
Viscosidad $mPa \cdot s$ a 100°C	4.34
Calor específico, $kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$	1.766
Calor latente de fusión, $kJ \cdot kg^{-1}$	98.8
Calor de vaporización, $kJ \cdot kg^{-1}$ a 105 °C	540
168, °C	499.5
204, °C	490.3
Presión de vapor, kPa a 105	2
168, °C	28
204, °C	101.3
Temperatura de ignición, °C	285

### 2.3.1. Proceso de producción de ciclohexanona oxima.

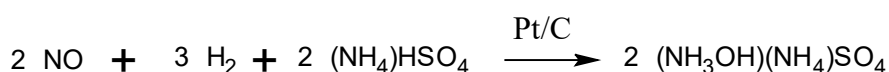
La principal ruta de producción de ciclohexanona oxima es la reacción de oximación de ciclohexanona pura. El reactivo más utilizado es la hidroxilamina (Belden y Roth, 1967; Kuma, 1989; Rapp y col., 1977), que se incorpora al medio de reacción como disolución salina de sulfato o fosfato de hidroxilamonio. El mecanismo de la reacción se resume en la Figura 2.14, donde la ciclohexanona sufre el ataque nucleófilo del nitrógeno de la hidroxilamina (Klein, 2013; Weissermel y Arpe, 2008).



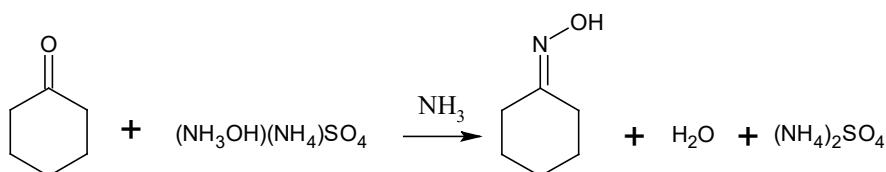
**Figura 2.14:** Mecansimo de reacción de la ciclohexanona con hidroxilamina.

La reacción de oximación fue patentada por primera vez por BASF-Inventa. El proceso de producción industrial transcurre en dos etapas, Figura 2.15:

- El sulfato de hidroxilamina se genera a partir de la hidrogenación de óxido nítrico sobre platino como catalizador heterogéneo (Figura 2.15(a)).
- La sal formada se hace reaccionar con ciclohexanona pura a 80 °C y pH ácido. El ácido sulfúrico generado se neutraliza con amoníaco manteniendo constantes las condiciones de reacción (Figura 2.15(b)).



(a) Producción de hidroxilamina.



(b) Oximación con neutralización.

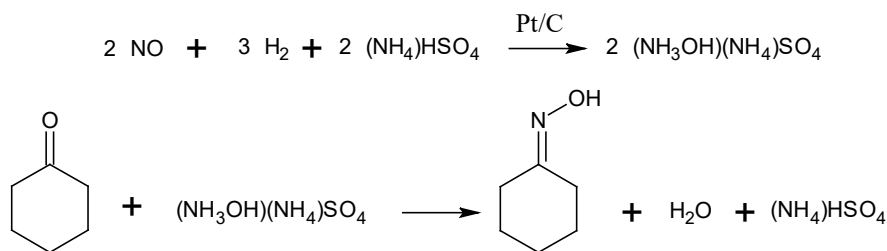
**Figura 2.15:** Reacción de formación de ciclohexanona oxima patentado por BASF e Inventa: (a) Proceso de generación de hidroxilamina sobre un catalizador heterogéneo; (b) Reacción de oximación. Fuente: Ritz y col. (2000b,a).

Como principal subproducto se genera sulfato amónico, en cantidades de 2.8 kg de sal por cada kg de ciclohexanona oxima producida (Clerici y Kholdeeva, 2013), lo que supone una desventaja en este proceso (Ritz y col., 2000b,a). Con el fin de minimizar el impacto de la generación de subproducto BASF (Rapp y col., 1977) y DSM (Ritz y col., 2000a; Damme y col., 1972) desarrollaron tecnologías alternativas. A éstas, actualmente, se les une el proceso conocido como ammoximación.

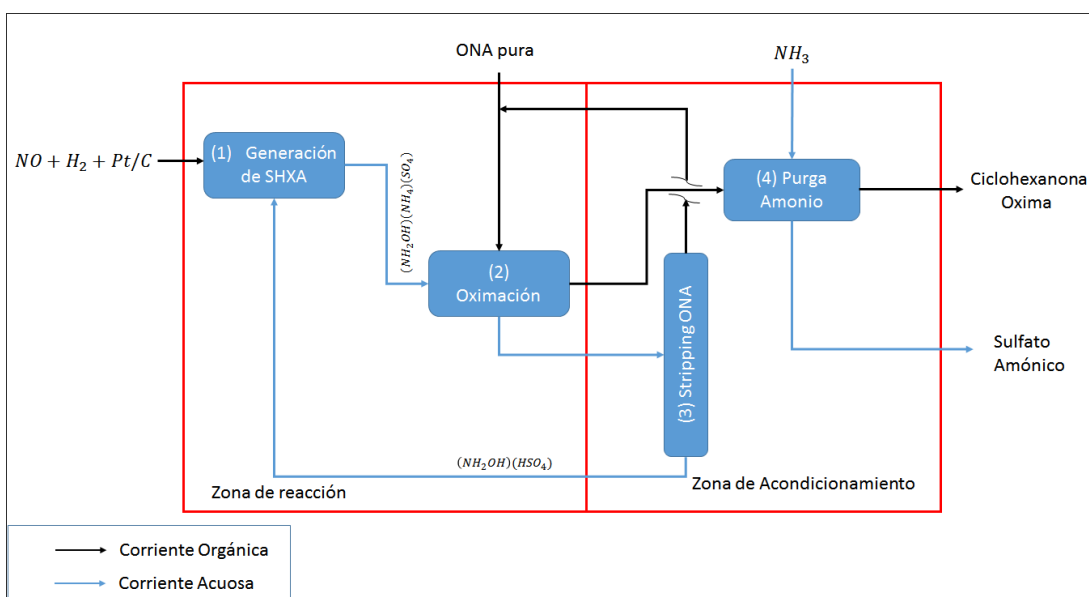
#### 2.3.1.1. Oximación ácida (BASF)

BASF plantea un proceso en la que la reacción de oximación transcurre sin neutralización (oximación ácida). El hidrogenosulfato amónico producido se recicla al proceso (Ritz y col., 2000a; Rapp y col., 1977). En la Figura 2.16(a) se esquematiza

las reacciones que tienen lugar durante la oximación ácida y en la Figura 2.16(b) se representa el diagramas de bloques del proceso de oximación ácida.



(a) Reacciones que tienen lugar en la zona de reacción.



(b) Diagrama de bloques del proceso industrial.

**Figura 2.16:** Reacción de oximación ácida de formación de ciclohexanona oxima patentado por BASF sin neutralización. (a) Esquema de reacción; (b) Diagramas de bloques del proceso industrial. Fuente: Ritz y col. (2000b,a); Clerici y Kholdeeva (2013).

La producción de sulfato amónico de hidroxilamina (SHXA) empieza en la Etapa 1, con la reducción de NO sobre Pt como catalizador en presencia de una disolución de hidrogenosulfato amónico. El producto se hace reaccionar con ciclohexanona pura en la Etapa 2 de oximación, donde se produce ciclohexanona oxima con conversiones entre el 97 y el 98 %. La ciclohexanon oxima, que forma la fase orgánica, se somete a una neutralización en la Etapa 4, donde se produce sulfato amónico como subproducto, que sirve de purga de amonio del sistema. La corriente acuosa generada en la oximación (Etapa 2) está formada principalmente por hidrogenosulfato amónico y ciclohexanona pura disuelta, la cual se recupera y se recircula mediante un stripping en la Etapa 3. La corriente acuosa de hidrogenosulfato amónico generada en esta etapa,

se recircula a la Etapa 1.

En este proceso la producción neta de sulfato amónico es cercana a cero, solamente 0.1 kg de sal por kg de oxima generado (Rapp y col., 1977; Ritz y col., 2000a; Clerici y Kholdeeva, 2013).

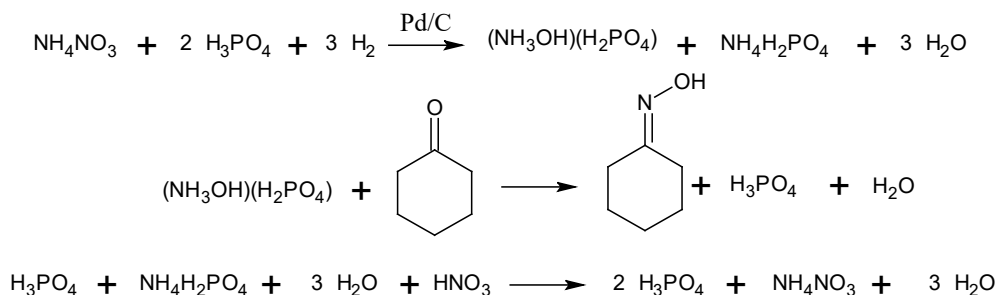
#### 2.3.1.2. Oximación HPO (DSM)

La empresa DSM patenta (Benneker y col., 2005) un proceso donde el aporte de hidroxilamina se realiza mediante fosfatos. El proceso que se conoce como HPO (hydroxylamine phosphate-oxime) consigue reducir a cero las emisiones de sulfato amónico como subproducto.

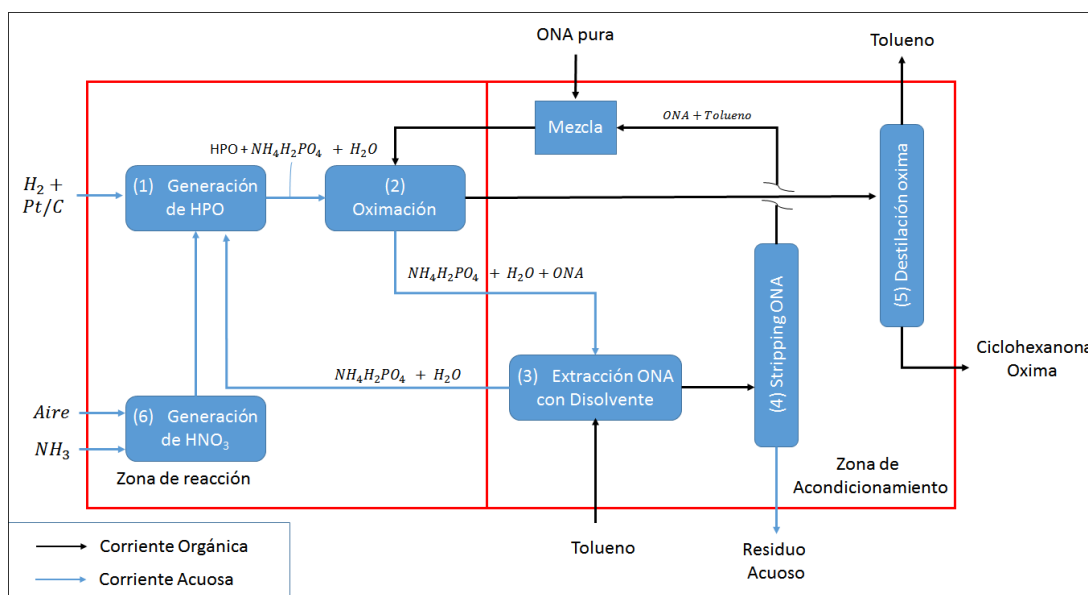
En la Figura 2.17(a) se muestra el esquema de reacción: el fosfato de hidroxilamina se forma por la reacción de nitrato amónico con ácido fosfórico sobre un catalizador heterogéneo con acción reductora de Pd/Alúmina. La mezcla resultante se hace reaccionar con ciclohexanona pura. En esta reacción se consume casi el 60% de nitrógeno que se repone como ácido nítrico.

El proceso industrial se esquematiza en la Figura 2.17(b). En la Etapa 1 de la zona reacción, se produce el fosfato de hidroxilamina (HPO) a pH 1.8 y exceso de hidrógeno. Después el fosfato de hidroxilamina se hace reaccionar con ciclohexanona pura disuelta, generalmente tolueno (Etapa 2). La reacción tiene lugar en reactores tipo tanque agitado y en contracorriente, con etapas de separación de fases intermedias a pH cercano a 2 (Ritz y col., 2000a; Weissermel y Arpe, 2008; Damme y col., 1972). En este sistema se consiguen conversiones del 98%. La ciclohexanona oxima pura se obtiene en la Etapa 5, que por medio de una rectificación se separa del tolueno.

El 2% de ciclohexanona no reaccionada se extrae con tolueno en la Etapa 3. La corriente acuosa generada en el etapa se devuelve a la zona de reacción donde se hace reaccionar con el  $\text{HNO}_3$  generado en la Etapa 6, mientras que la fase orgánica se alimenta a una operación de Stripping donde se elimina un residuo acuoso (Benneker y col., 2005).



(a) Reacciones que tienen lugar en el proceso.



(b) Diagrama de bloques del proceso HPO.

**Figura 2.17:** Reacción HPO de oximación ciclohexanona patentado por DSM mediante la formación de fosfato de hidroxilamina. Fuente: Ritz y col. (2000b,a).

### 2.3.1.3. Ammoximación

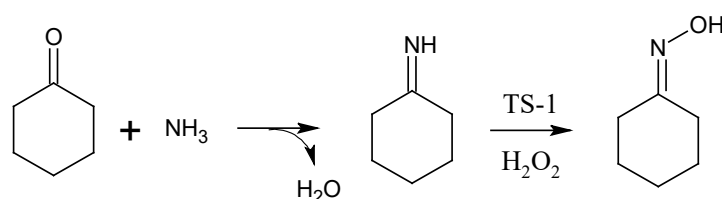
El termino de ammoximación data del año 1980, cuando Armor y colaboradores patentan, para la empresa Allied Chemical, un proceso en el que la ciclohexanona se oxima tras ser tratada de manera directa con amoníaco y oxígeno (Armor y Carlson, 1981). Sin embargo no fue hasta 1988 que Roffia (Roffia y col., 1988), patentaría el uso de un catalizador heterogéneo de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  conocido como TS-1.

El empleo del catalizador TS-1 en presencia de de ciclohexanona pura, amoníaco y peróxido de hidrógeno como medio oxidante a 80 °C genera excelentes resultados en la producción de ciclohexanona oxima, alcanzándose conversiones totales y selectivi-

dades que alcanzan valores del 99 % (Benneker y col., 2005).

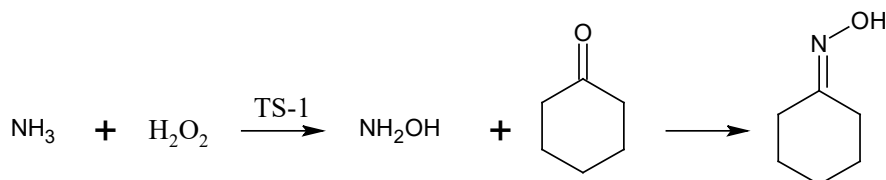
Se proponen dos posibles rutas de amoximación: (Benneker y col., 2005; Mantegazza y col., 1995):

- Formación de la ciclohexanona imina, en la primera etapa, que reacciona posteriormente sobre la superficie de la TS-1 con el peróxido de hidrógeno para transformarla en la ciclohexanona oxima, tal y como se muestra en la reacción de la Figura 2.18 (Reddy y col., 1991).



**Figura 2.18:** Amoximación de ciclohexanona pura con imina como intermedio.

- El peróxido de hidrógeno y el amoníaco reaccionan produciendo hidroxilamina que es capaz de reaccionar con la ciclohexanona de manera directa para producir su oximación como se esquematiza en la Figura 2.19.



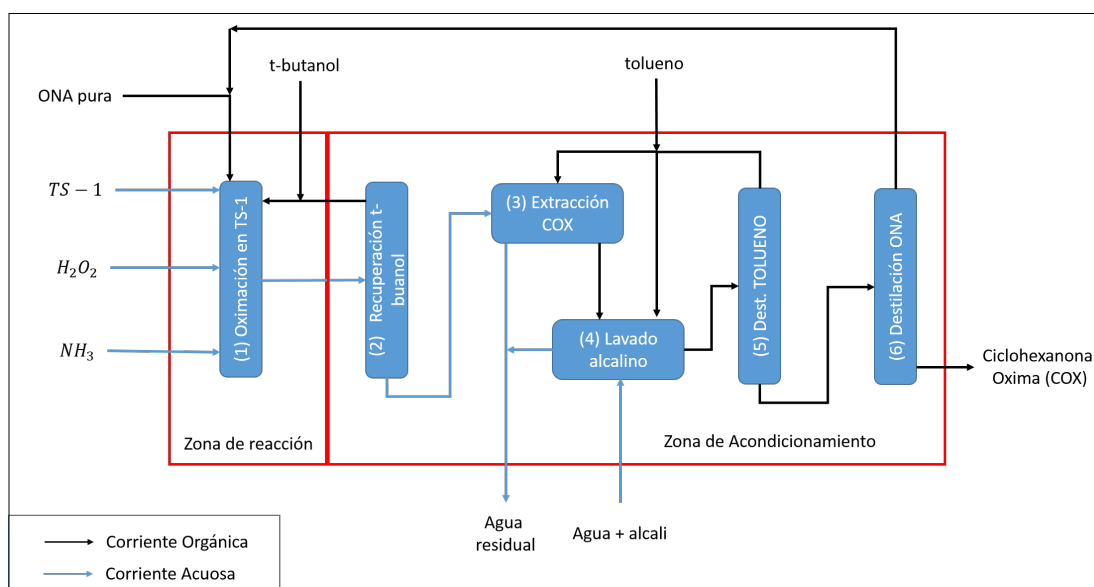
**Figura 2.19:** Amoximación de ciclohexanona pura con hidroxilamina previamente formada por reacción entre el peróxido de hidrógeno y el amoníaco sobre TS-1

El segundo mecanismo es el más aceptado, ya que se ha comprobado experimentalmente que la TS-1 es capaz de generar hidroxilamina con amoníaco y peróxido de hidrógeno en ausencia de ciclohexanona (Zecchina y col., 1993; Pozzo y col., 2002; Benneker y col., 2005).

La reacción de amoximación puede tener lugar en un sistema bifásico líquido-sólido, empleando un disolvente inerte orgánico como el terc-butanol (Roffia y col., 1988; Liu y col., 2012a), o puede trascurrir en un reactor trifásico (fases líquidas: acuosa y orgánica, y fase sólida) a una temperatura comprendida entre los 40 y los

100 °C (Liu y col., 2012a). El proceso industrial se encuentra licenciado por Versalis, la marca petroquímica de EniGroup.

En la Figura 2.20 se esquematiza el proceso industrial instalado por dicha compañía (Benneker y col., 2005).



**Figura 2.20:** Diagrama del proceso de amoximación de ciclohexanona pura con amoníaco y peróxido de hidrógeno. Fuente: Mantegazza y col. (1994, 1996); Liu y col. (2012b).

El proceso se inicia con la reacción de amoximación en un reactor continuo tipo tanque agitado (Etapa 1), en el que se alimenta el catalizador TS-1 formando un slurry de concentración de 2-3 % en peso. La ciclohexenona, el amoníaco y el peróxido de hidrógeno se alimentan con relaciones molares 1:2:1.1 respectivamente. La reacción se lleva a cabo entre 80 y 90 °C, en condiciones de sobrepresión y con tiempos de residencia de 1.5 h.

El medio de reacción se disuelve en t-butanol. En estas condiciones se pueden llegar a conversiones del 99.9 %, pero la existencia de reacciones no deseadas hace que, industrialmente, se trabaje hasta conversiones del 94 %. La mezcla de reacción se filtra para eliminar el catalizador y se conduce a la Etapa 2 donde se destilan el exceso de reactivos, el agua y el t-butanol, que se recirculan al reactor. La corriente de fondos de la Etapa 2 contiene la ciclohexanona oxima que se extrae de la disolución acuosa con tolueno (Etapa 3), después se lava con agua alcalina. La mezcla se somete a una primera destilación donde se elimina el tolueno, dejando una mezcla principalmente

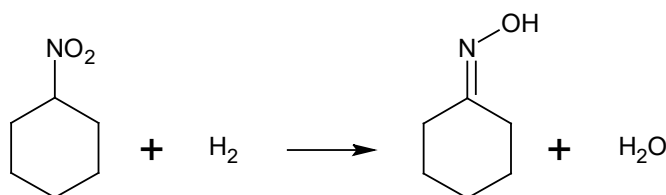


de oxima con ciclohexanona sin reaccionar, la cual se separa en una segunda etapa de purificación (Etapa 4) y se devuelve al reactor.

Este proceso puede presentar modificaciones, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno puede ser sustituido por un peróxido orgánico tal y como patenta SUMIMOTO Chemical Company (Tsujiuchi, 2012).

#### 2.3.1.4. Producción a partir de hidrogenación de nitrociclohexano.

La hidrogenación de nitrociclohexano se propone como alternativa al proceso de producción de ciclohexanona oxima a partir de ciclohexanona. Este método se lleva a cabo usando catalizadores de Pt–Na sobre TiO<sub>2</sub> (Serna y col., 2009). La reacción principal que tiene lugar se esquematiza en la Figura 2.21.



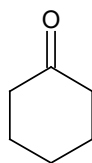
**Figura 2.21:** Hidrogenación de nitrociclohexano para producir ciclohexanona oxima sobre catalizador ácido Pt–Na/TiO<sub>2</sub>. Fuente: (Serna y col., 2009).

La reacción de la Figura 2.21 se lleva a cabo a 4 bar y 110 °C, con conversiones de nitrociclohexano del 95 %, y selectividades a ciclohexanona oxima del 85 %. Como subproductos se obtienen ciclohexanona, ciclohexilamina, dicitclohexilamina y 2-ciclohexenil-ciclohexanona (Serna y col., 2009).

## 2.4. Ciclohexanona

La ciclohexanona (CAS: 108-94-1) es una molécula cíclica de seis átomos de carbono con un grupo funcional cetónico. Es poco soluble en agua, pero muy miscible con metanol, butanol, etanol, acetona benceno y gran parte de los disolventes orgánicos comunes. Es capaz de disolver nitrato de celulosa, acetato, resinas vinílicas y

polímeros. No corroe al acero ni al teflón (PTFE) (Musser, 2000; Fisher y VanPeppen, 2000). En la Tabla 2.6 se recogen sus propiedades físicas más importantes.



**Tabla 2.6:** Propiedades físicas de la ciclohexanona. Fuente: Musser (2000).

Propiedad	Valor
Temperatura de Fusión, $C$	-47
Temperatura de ebullición, $C$	156.4
Densidad, $kg \cdot m^{-3}$ a $20\text{ }^{\circ}C$	0.9455
Índice de refracción a $20\text{ }^{\circ}C$	1.4552
Viscosidad dinámica, $mPa \cdot s$ a $30^{\circ}C$	1.803
Calor latente de fusión, $kJ \cdot mol^{-1}$	1.501
Calor de combustión, $MJ \cdot mol^{-1}$	-3.521
Calor latente de vaporización, $kJ \cdot mol^{-1}$	44.92
Tensión superficial, $mN \cdot m^{-1}$	33.51
Entalpía de formación, $kJ \cdot mol^{-1}$	-272
Temperatura de autoignición, $C$	420
Solubilidad a $20^{\circ}C$	
g de Ciclohexanona/100 g de agua	9
g de agua /100 g de Ciclohexanona	5.7

La ciclohexanona se usa, principalmente, como materia prima en la producción de ácido adípico y caprolactama. El 97 % de la producción mundial se destina a tal fin (Sowa, 2005). Además, se emplea como disolventes de resinas sintéticas y lacas. También es un producto intermedio en la industria farmacéutica, en la producción de fertilizantes, o en la obtención de otros polímeros, tales como cloruro de polivinilo y polímeros de metacrilato (Musser, 2000; Budavari, 1989; EPA, 2016).

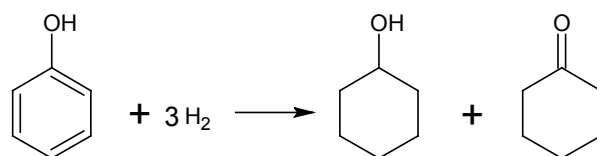
La industria del Nylon 6, es muy estricta con la pureza de la ciclohexanona. La presencia de impurezas, que luego están presentes en la caprolactama como productos de transformación, pueden tener efectos muy graves en la calidad de las fibras de Nylon producidas con ciclohexanona de baja calidad. (Romero y col., 2004).

### 2.4.1. Proceso de Producción de ciclohexanona

Son numerosas las empresas que han desarrollado patentes para la producción de ciclohexanona, los procesos más empleados son: (Musser, 2000)

#### 2.4.1.1. Hidrogenación de fenol.

Consiste, básicamente, en la reacción entre hidrógeno y fenol en fase vapor o líquida, sobre un catalizador heterogéneo, como se esquematiza en la Figura 2.22.

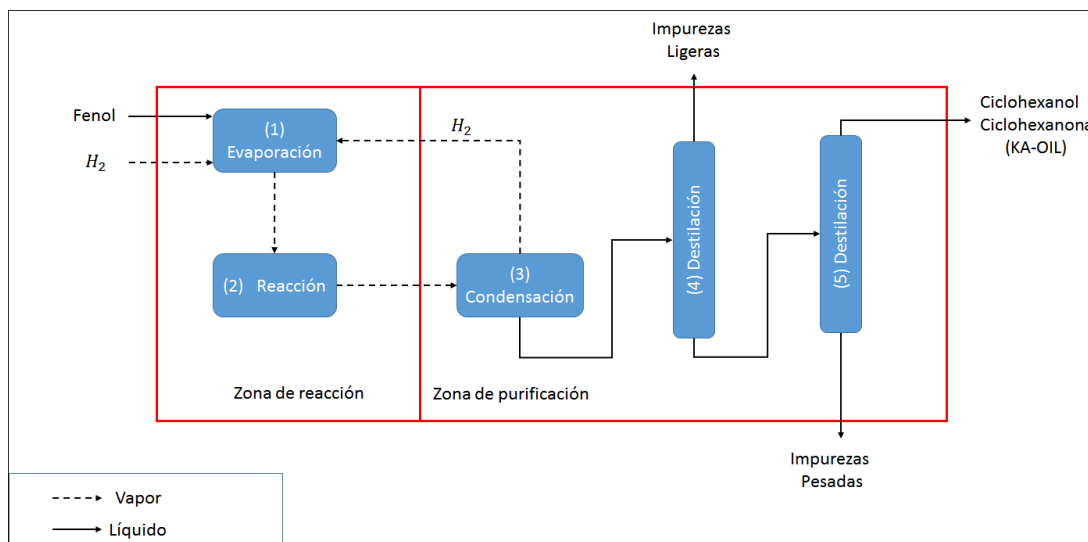


**Figura 2.22:** Reacción de hidrogenación de fenol para producir ciclohexanol/ciclohexanona.

En función del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción empleadas los productos de la hidrogenación de fenol pueden ser, ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de ambos (Musser, 2000; Shuikin y Erivanskaya, 1960), la reacción de la Figura 2.22 puede llevarse a cabo en (Musser, 2000):

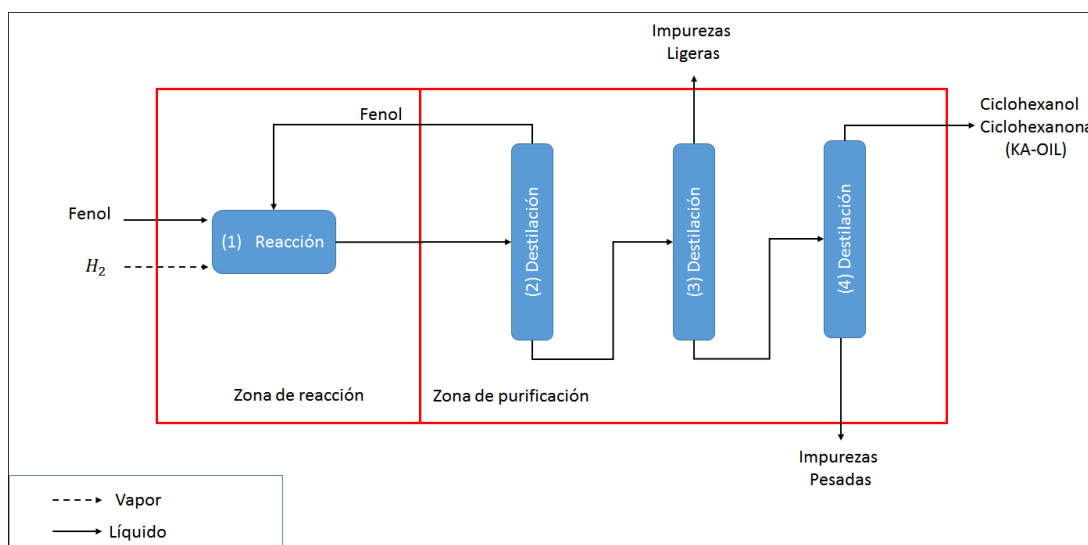
**Fase vapor:** se usan catalizadores de metales nobles como paladio, platino, osmio, etc.

La reacción tiene lugar entre 140 y 170 °C con una conversión entre el 95 y el 100 %. El proceso industrial se esquematiza en la Figura 2.23, donde previamente el fenol se vaporiza y se mezcla con hidrógeno (Etapa 1), la corriente vapor se alimenta a un reactor de lecho fijo (Etapa 2). El producto que abandona la zona de reacción se condensa (Etapa 3), recuperando el exceso de hidrógeno y se purifica por rectificación eliminando las impurezas ligeras (Etapa 4) y las pesadas (Etapa 5), obteniéndose la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona conocida como KA-oil (Ketone, alcohol -oil) (Bernard, 1967; Van Dortmont y col., 2013; Musser, 2000; Snagovskii y col., 1972).



**Figura 2.23:** Proceso de producción de KA-oil por hidrogenación catalítica de fenol en fase vapor.

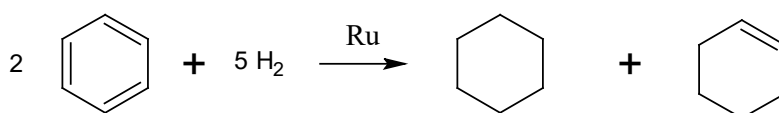
**Fase líquida:** Comercialmente la hidrogenación en fase líquida de fenol se lleva a cabo con catalizadores de paladio sobre carbono, obteniendo conversiones superiores al 90 % y con rendimientos del 99 % de ciclohexanona (Van Peppen, 1991). Modificando el catalizador y las condiciones de trabajo, se puede cambiar el rendimiento a ciclohexanol o hacia mezcla de ambos (Van Peppen y Fisher, 1978). En la Figura 2.24, se muestra el proceso industrial para producir KA-oil, donde a diferencia del presentado en la Figura 2.23, el fenol se alimenta al reactor en fase líquida, y el producto generado se destila en la Etapa 2 para recuperar el fenol no reaccionado.



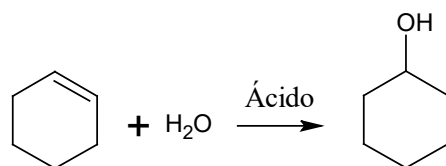
**Figura 2.24:** Proceso de producción de KA-oil por hidrogenación catalítica de fenol en fase líquida.

### 2.4.1.2. Hidratación de ciclohexeno.

En este proceso el producto principal generado es ciclohexanol, que se deshidrogena para obtener ciclohexanona (Musser, 2000). La síntesis se realiza en dos etapas: en la primera el benceno se hidrogena parcialmente a ciclohexeno, en la segunda el ciclohexeno se hidrata para producir ciclohexanol. Ambas reacciones se muestran en la Figura 2.25.



(a) Hidrogenación parcial de benceno.



(b) Hidratación de ciclohexeno.

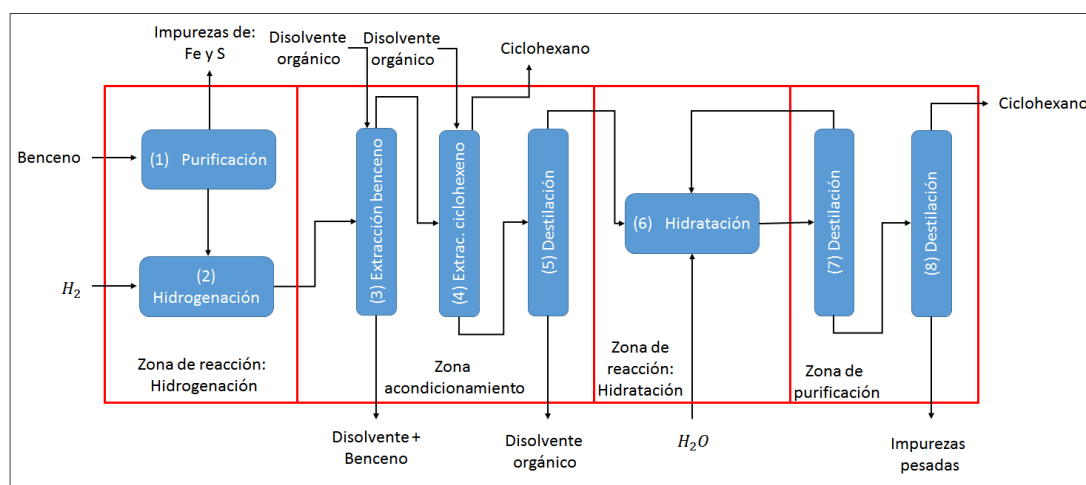
**Figura 2.25:** Reacción de producción de ciclohexanol por hidrogenación parcial de benceno.

En la Figura 2.26 se esquematiza el proceso industrial patentado por Asahi en 1990 (Nagahara y col., 1997). Se inicia con la alimentación de benceno a la Etapa 1 donde se purifica eliminando principalmente impurezas de hierro y azufre, que afectan a la selectividad del catalizador de hidrogenación (Musser, 2000).

El benceno puro se alimenta a un reactor agitado, donde se produce la reacción de hidrogenación representada en la Figura 2.25. El catalizador heterógeno es de Ru, y la reacción se lleva a cabo a 150°C y 2-6 MPa. En estas condiciones se consiguen conversiones de benceno próximas al 50% con selectividades a ciclohexeno del 60% (Zhang y col., 2015; Foppa y Dupont, 2015; Haerle y col., 1995). La mezcla se somete a una extracción selectiva donde se recupera el benceno diluido en el disolvente (Etapa 3). El producto ciclohexeno/ciclohexano se extrae con otro disolvente selectivo al ciclohexeno (Etapa 4), los cuales se separan por destilación en la Etapa 5 (Musser, 2000; Nagahara y col., 1997).

El ciclohexeno, obtenido en la etapa de acondicionamiento, se somete a hidrata-

ción (Etapa 6) en un reactor bifásico sólido-líquido donde se utiliza una resina ácida de intercambio iónico y temperaturas entre 90 y 150 °C (Fang y col., 2013). La conversión máxima es 14 % limitada por el equilibrio (Fang y col., 2013; Musser, 2000), por lo que el producto de reacción se destila para recuperar el ciclohexeno no reaccionado (Etapa 7). El ciclohexanol puro se obtiene por destilación eliminando impurezas pesadas (Etapa 8).

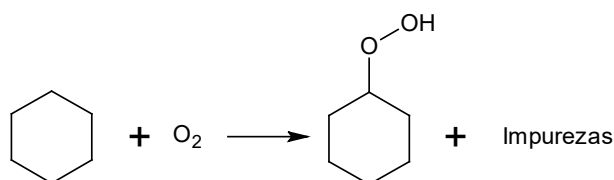


**Figura 2.26:** Proceso de producción de ciclohexanol por hidrogenación parcial de benceno e hidratación de ciclohexeno. Fuente: Musser (2000).

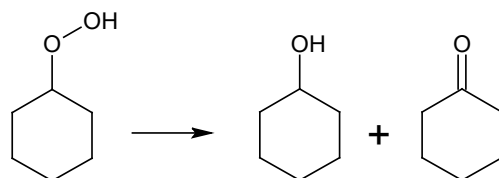
### 2.4.1.3. Oxidación en fase líquida de ciclohexano

La oxidación en forma líquida de ciclohexano tiene como objetivo la producción de la mezcla KA-oil. Se trata de una reacción que tiene lugar en dos etapas, representadas en la Figura 2.27.

La primera reacción de la Figura 2.27 es una compleja reacción radicalaria donde se produce el ciclohexil hidroperóxido, con múltiples etapas de iniciación propagación y terminación que producen un gran número de impurezas, sobre todo ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ésteres, aldehídos y otros subproductos de oxidación. En la segunda etapa, el ciclohexil hidroperóxido se descompone a la mezcla KA-oil (Berezin y col., 1966; Langley y Tulip, 1977; Pohorecki y col., 2001; Musser, 2000; Bhattacharya y Mungikar, 2003).



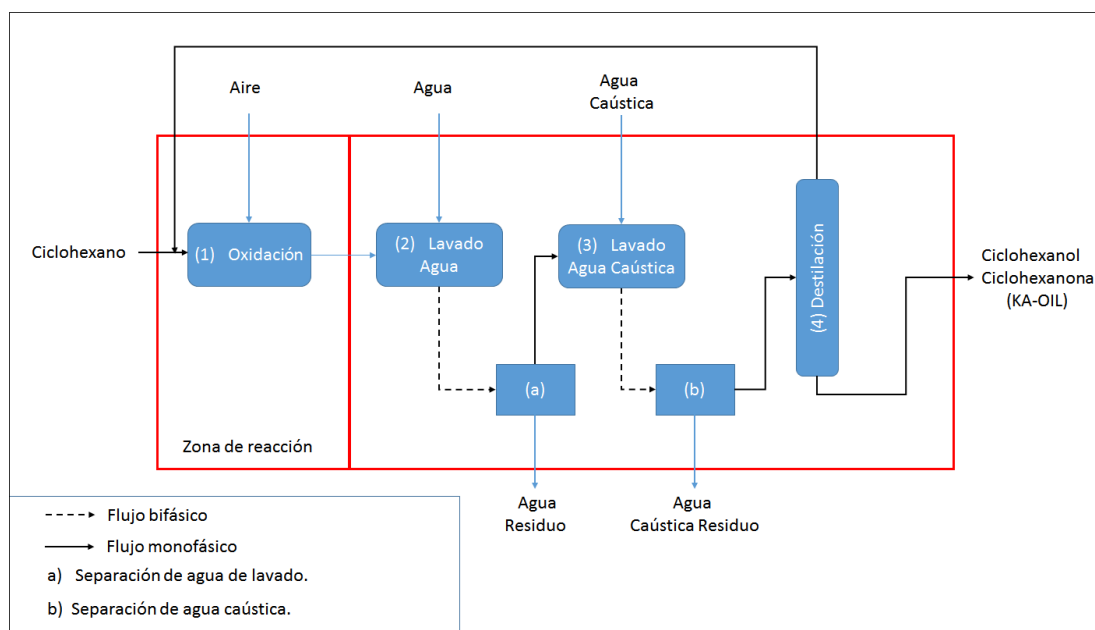
(a) Oxidación catalítica de ciclohexano.



(b) Descomposición del ciclohexil hidroperóxido.

**Figura 2.27:** Oxidación catalítica de ciclohexano para producir KA-oil.

Industrialmente, el proceso de producción más implantado es el que se esquematiza en la Figura 2.28. Se inicia, en la Etapa 1, con la reacción de ciclohexano en fase líquida con aire, en una batería de reactores continuos agitados, donde se emplea un catalizador de sales cobalto en disolución. La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 140 y 180 °C y presiones entre 0.8 y 2 MPa, con tiempos de residencia medios de 15 a 60 min. En estas condiciones la conversión suele ser baja, no superando el 6 % en cada reactor para evitar la formación de impurezas. (Musser, 2000; Langley y Tulip, 1977)



**Figura 2.28:** Proceso de producción de KA-oil por oxidación de ciclohexano y lavado caústico. Fuente: Musser (2000).

El proceso continua con un lavado con agua para eliminar las sales del catalizador e impurezas solubles (Etapa 2). La corriente orgánica limpia se trata con NaOH al 15 % y temperaturas entre 70 °C y 115 °C, lo que favorece la descomposición del ciclohexil hidroperóxido en la mezcla KA-oil (Reimer, 1993; Housmans y col., 1988; Bryan, 1981). La fase orgánica se destila en la Etapa 4 para recuperar el ciclohexano no reaccionado que se devuelve al proceso (Musser, 2000).

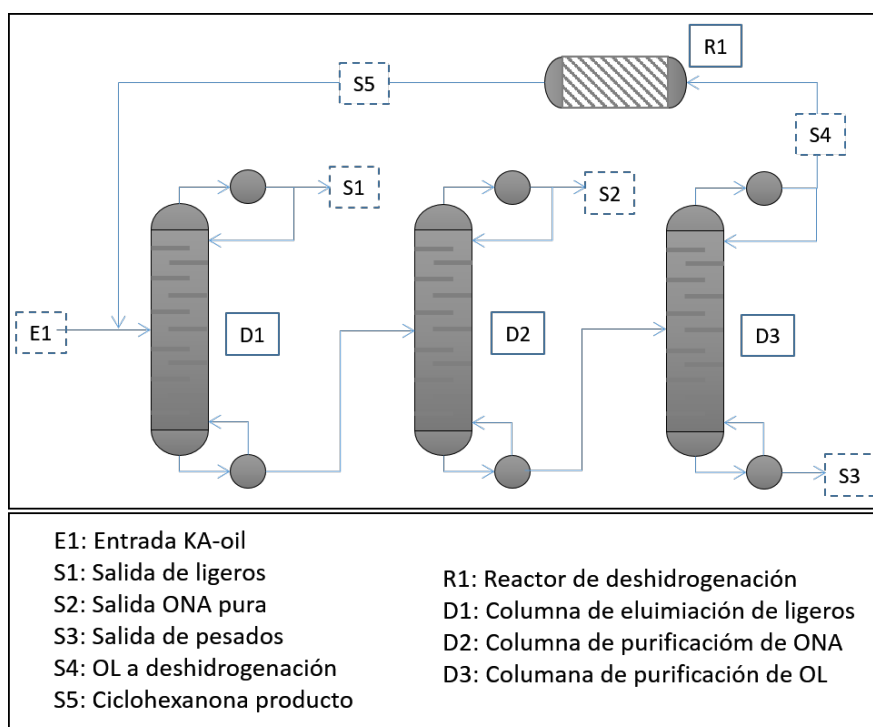
#### 2.4.2. *Proceso de purificación de ciclohexanona*

La ciclohexanona se obtiene, principalmente, a partir de la oxidación catalítica de ciclohexano, que como se ha visto anteriormente, el producto principal es la mezcla conocida como KA-oil, junto a las impurezas generadas en dicho proceso, además de las presentes en la materia prima (Meier y col., 1994; Burlone y col., 2006; Jodra y col., 1981b).

La necesidad del empleo de ciclohexanona de alta pureza en el proceso de producción de  $\epsilon$ -caprolactama requiere que deba realizarse su separación del ciclohexanol, para ello se emplea un proceso de purificación compuesto por tres columnas de destilación y un reactor de deshidrogenación de ciclohexanol, que se esquematiza en la Figura 2.29 (Benneker y col., 2004; Burlone y col., 2006; Tan y col., 1991).

La mezcla KA-oil se alimenta a la primera columna donde se eliminan las impurezas cuyo punto de ebullición es más bajo que el de la ciclohexanona (impurezas ligeras). La fracción obtenida por fondos se destila en la segunda etapa, obteniéndose por cabeza la ciclohexanona pura. Sin embargo, en ésta las impurezas con puntos de ebullición cercanos a los de la ciclohexanona (156 °C a 1 bar) se eliminan parcialmente. Por último la corriente rica en ciclohexanol (fondos de la segunda columna), se rectifica en una tercera etapa, eliminando las impurezas más pesadas. La corriente rica en ciclohexanol se deshidrogena para producir más ciclohexanona que se recircula al proceso.





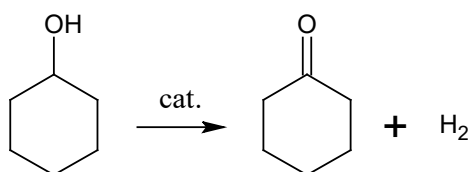
**Figura 2.29:** Proceso de purificación de ciclohexanona. Fuente: Tan y col. (1991)

El principal problema en el proceso anterior es la eliminación parcial de ciertas impurezas como son el hexanal y la 2-ciclohexen-1-ona. Los aldehídos lineales se producen principalmente en la etapa de oxidación de ciclohexano, mientras que la cetona insaturada aparece tanto en el proceso de oxidación de ciclohexano como en la deshidrogenación de ciclohexanol (Romero y col., 2011). La presencia de estas impurezas en el proceso de oximación y en la posterior etapa de polimerización, provoca la drástica reducción de la calidad de las fibras de Nylon (Romero y col., 2005).

Existen patentes para reducir el contenido en aldehídos y compuestos insaturados presentes durante el proceso de purificación de ciclohexanona (Wyatt y col., 2004; Tan y col., 1991; Plantema, 1980; Meier y col., 1994; Fodor, 2007), basados en reacciones de condensación aldólica, favorecidas por la presencia de un catalizador ácido o básico. El producto más pesado generado, se elimina por los fondos de la tercera torre en el proceso de destilación. Como contrapartida, la ciclohexanona puede autocondensarse produciendo dos dímeros, 2-(1-ciclohexen-1-il)ciclohexanona y 2-ciclohexilidenciclohexanona, lo que daría lugar a una pérdida de materia prima en la fabricación de caprolactama que debe minimizarse.

#### 2.4.2.1. Etapa de deshidrogenación de ciclohexanol.

El ciclohexanol obtenido de la separación de la ciclohexanona del KA-oil, se deshidrogena en un lecho fijo catalítico, donde se produce ciclohexanona, Figura 2.30, impurificada con compuestos generados en reacciones secundarias (Simon y col., 2012). La corriente de salida del reactor se alimenta junto al KA-oil producido en la unidad de oxidación de ciclohexano. La elevada cantidad de ciclohexanol producida en la etapa de separación hace indispensable la reacción de deshidrogenación con el fin de producir más ciclohexanona que se recircula al proceso (Tan y col., 1991).



**Figura 2.30:** Reacción catalítica de deshidrogenación de ciclohexanol para producir ciclohexanona.

La reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona es una reacción endotérmica, reversible, y cuya conversión está limitada por el equilibrio, siendo 0.78 a 250°C (Romero y col., 2011). La reacción puede tener lugar a baja temperatura (200 a 300 °C) o a alta temperatura (350 a 450 °C).

En los últimos años se han patentado diversos catalizadores y métodos de preparación compatibles con bajas temperaturas, ejemplo de ellos son Cu/SiO<sub>2</sub>, Cu-MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CuO-ZnO and CuO-SiO<sub>2</sub>. Las técnicas de deshidrogenación a alta temperatura empezaron a emerger en los años 60, pero con un número menor de patentes. Los catalizadores desarrollados se constituyen principalmente por ZnO-CaO (Simon, 2013). En la Tabla 2.7 se resumen los catalizadores utilizadas, junto a las conversiones de ciclohexanol y la selectividad a ciclohexanona conseguidas (Simon, 2013; Romero y col., 2011).

**Tabla 2.7:** Catalizadores usados en la reacci3n de dehidrogenaci3n de ciclohexano. Fuente: Simon (2013).

Catalizador	T, °C	P, atm	$X_{OL}^a$	$S_{ONE}^b$
CuO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	1	42	99
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210	1	13.6	15.3
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			7.3	75.6
Rh-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			7.6	19.7
Cu-Co/SiO <sub>2</sub>	250	1	74	97
Cu/SiO <sub>2</sub>			81	91
Cu/Mg	280	1	79	98.7
Cu/Zn/Al			84	99.5
Cu/ZrO <sub>2</sub>	250	1	54	99.9
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			58	3
Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			24	65
Cu/TiO <sub>2</sub>			6	49
CuO-ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	1	80	60
CuO-ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			95	71
Cu/SiO <sub>2</sub>	300	1	83	93.4
Cu-ZnO/SiO <sub>2</sub>			90.8	84.9
Cu/MgO	250	1	58	88
Cu-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO			65	98
Cu-1800Pe			30	70

<sup>a</sup> Conversi3n de ciclohexanol;

<sup>b</sup> Selectividad a ciclohexanona.

### 2.4.3. Impurezas presentes en la ciclohexanona.

Como se ha visto, el proceso global, desde la oxidaci3n de ciclohexano hasta la obtenci3n de ciclohexanona pura, pasando por la deshidrogenaci3n del ciclohexanol, tiene asociado la generaci3n de impurezas que pueden tener gran influencia en la pureza de la caprolactama, lo cual repercute en las cualidades f3sicas de las fibras de Nylon (Jodra y col., 1981a; Romero y col., 2003, 2005).

La procedencia de las impurezas presentes en la ciclohexanona pura puede cla-

sificarse atendiendo a la etapa del proceso que las origina (Zurbano, 2007):

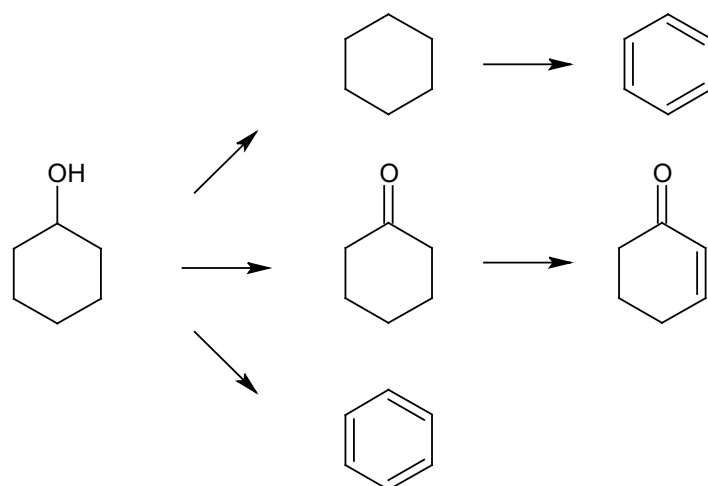
**Oxidación de ciclohexano:** el ciclohexano está impurificado, principalmente, por hidrocarburos que pueden sufrir reacciones de oxidación así se generan:

- *A partir de pentano:* pentanol, pentanona y pentanal.
- *A partir de hexano:* hexanona, hexanal y hexanona.
- *A partir de heptano:* mezcla heptanol/heptanona y heptanal.
- *A partir de metilciclohexano y metilciclopentano:* mezclas metilciclopentanol/metilciclopentanona y metilciclohexanol/metilciclohexanona.
- *A partir de benceno:* fenol.

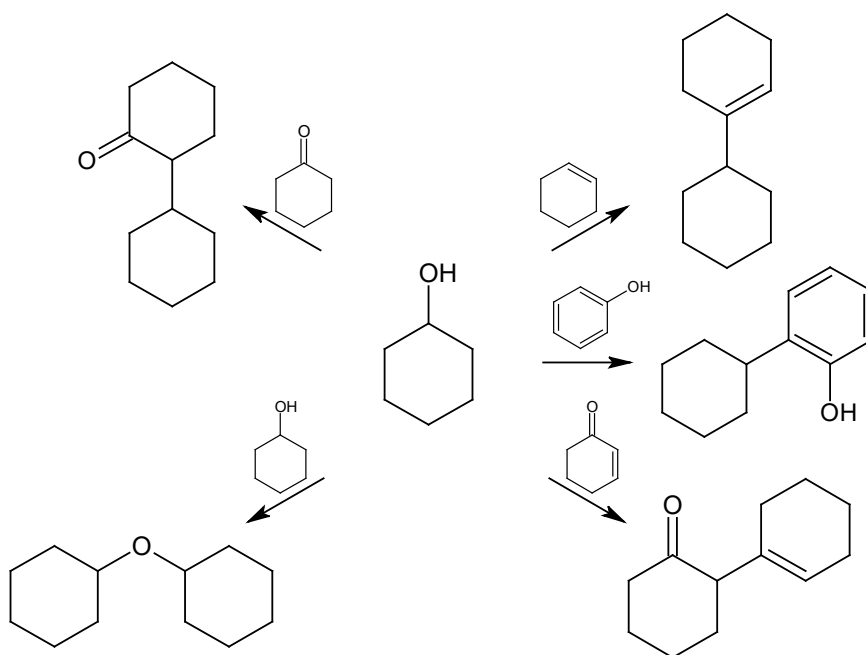
Además, existen impurezas producidas en la etapa de oxidación de ciclohexano debidas a reacciones de craqueo, oxidación y de reordenación. Las principales impurezas son peróxidos, y ácidos que se eliminan en la etapa de descomposición del ciclohexil hidroperóxido por saponificación.

**Destilación de KA-oil:** se forman productos ligeros por descomposición térmica y se producen compuestos pesados y de condensación, siendo la más importante la 2-(1-ciclohexen-1-il)ciclohexanona y su isómero 2-ciclohexilidenciclohexanona. Estas impurezas pesadas son fácilmente eliminables, sin embargo suponen pérdidas de materia prima con el consiguiente perjuicio económico.

**Deshidrogenación de ciclohexanol:** además de producir ciclohexanona, el ciclohexanol se puede seguir deshidrogenando, produciendo fenol, incluso dependiendo del catalizador empleado, se puede deshidratar dando ciclohexeno o benceno como impurezas, tal y como se esquematiza en la Figura 2.31. Además, la ciclohexanona puede sufrir una deshidrogenación para producir 2-ciclohexen-1-ona. También, debido a las temperaturas del reactor de deshidrogenación (200-400 °C), se producen reacciones de condensación de las impurezas ligeras anteriores con el ciclohexanol, tal y como se muestra en la la Figura 2.32, se forma oxibisciclohexano, ciclohexilciclohexanona, ciclohexilciclohexeno, 2-ciclohexenil ciclohexanona y ciclohexil fenol (Romero y col., 2003).



**Figura 2.31:** Principales reacciones que tienen lugar en el reactor de deshidrogenación de ciclohexanol. Fuente: Nikiforova y Zhavnerko (1974); Gut y Jaeger (1982)



**Figura 2.32:** Principales impurezas pesadas que se forman en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol. Fuente: Romero y col. (2003)

#### 2.4.3.1. Efecto de las impurezas presentes en la ciclohexanona en la calidad de la $\epsilon$ -caprolactama.

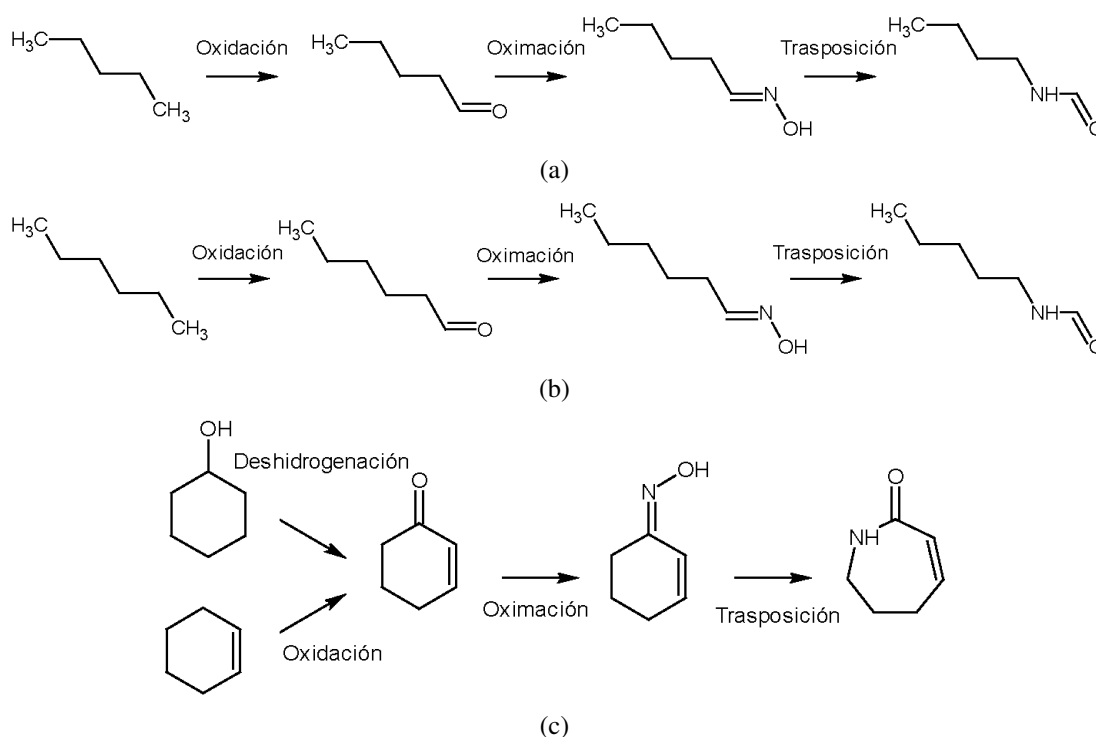
Durante el proceso de purificación de KA-oil algunas impurezas, como aldehídos y cetonas insaturadas, deben de ser eliminadas para garantizar una ciclohexanona de alta calidad, y por tanto una  $\epsilon$ -caprolactama adecuada para su uso en la polimerización

de Nylon 6 (Wyatt y col., 2004; Romero y col., 2003, 2005; Burlone y col., 2006).

Como se ha indicado antes, los aldehídos lineales son producidos en el proceso de oxidación de n-pentano y n-hexano contenidos como impurezas en la corriente de ciclohexano. Las cetonas cíclicas insaturadas se pueden producir bien como producto de oxidación de ciclohexano o en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol (Romero y col., 2011).

Si alguno de estos compuestos están presentes en la corriente de ciclohexano pura enviada a oximación y transposición de Beckmann generarán productos que pueden participar en la polimerización y afectarán a la calidad del Nylon.

En la Figura 2.33, se muestra las rutas de reacción de las impurezas citadas desde su generación hasta los productos finales tras la transposición de Beckmann.



**Figura 2.33:** Ruta de reacción de las impurezas que afectan a la calidad de la caprolactma: a) pentanal; b) hexanal; c) 2-ciclohexen-1-ona.

En literatura se indica que la concentración máxima admisible de aldehídos lineales totales en la ciclohexanona que se somete a oximación debe ser inferior a  $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Wyatt y col., 2004).

Los compradores y productores de  $\epsilon$ -caprolactama son más exigentes con el contenido de 2-ciclohexen-1-ona. Esta impureza es capaz de producir la oxima insaturada (azociclohepten-2-one), que durante la transposición de Beckmann produce una goma de color pardo que reduce de manera dramática la calidad de la caprolactama cuantificada como el número de permanganato (PZ number). Si la concentración de azociclohepten-2-one aumenta  $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , el PZ resulta inferior a 2500 s, lo que supone un índice de calidad que los compradores de caprolactama no podrán tolerar (Romero y col., 2005).

Es sabido que una simple rectificación no asegura la correcta eliminación de estos aldehídos y cetonas insaturadas a un coste asumible. Por ello, existen algunas patentes que proponen la eliminación de estas impurezas en una mezcla con KA-oil (Wyatt y col., 2004; Burlone y col., 2006; Plantema, 1980), por la adición de un catalizador capaz de provocar la condensación de estas impurezas para generar compuestos con mayor punto de ebullición y fácilmente eliminables. Sin embargo, el uso de un catalizador básico o ácido también provoca reacciones secundarias de condensación de ciclohexanona, con la pérdida de materia prima que esto supone, lo que será necesario minimizar.

## CAPÍTULO 3

---

### Objeto del trabajo/Scopes and aims.

---

Debido a la importancia de la pureza de la ciclohexanona en la calidad de la  $\epsilon$ -caprolactama que se usa como materia prima en la polimerización del Nylon 6, el objetivo principal de este trabajo es el estudio del proceso de purificación de ciclohexanona mediante destilación reactiva donde se añade un catalizador ácido o básico para producir la condensación de cetonas insaturadas y aldehídos lineales con la ciclohexanona. Este proceso debe ser optimizado para lograr reducir las impurezas a los niveles deseados con un consumo mínimo de energía y las pérdidas de materia prima en reacciones secundarias no deseadas. Los objetivos parciales son:

- Estudio de la influencia de la temperatura, concentración de catalizador, y concentración de reactivos en la reacción de autocondensación de ciclohexanona. Obtención de un modelo cinético capaz de reproducir los datos en las condiciones de operación reales de la columna de destilación. Estudio de las impurezas y distribución de productos asociados a la condensación de la materia prima.
- Estudio de la reacción de condensación de aldehídos lineales y cetonas insaturadas en condiciones de reacción a presión y en rampa de temperatura. Selección del catalizador que genera menores pérdidas de materia prima con mayores rendimientos de eliminación de impurezas.
- Obtención del modelo cinético, y mecanismo de reacción para la eliminación de



cetonas insaturadas y aldehídos lineales con el catalizador seccionado.

- Obtención de datos termodinámicos de equilibrio líquido-vapor 2-ciclohexen-1-ona + KA-oil, no disponibles en bibliografía. Cálculo de los parámetros de interacción binaria de la ecuación NRTL para las mezclas 2-ciclohexen-1-ona + ciclohexanona y 2-ciclohexen-1-ona + ciclohexanol.
- Modelado de la destilación reactiva para la purificación de mezclas ciclohexanol/ciclohexanona impurificadas con 2-ciclohexen-1-ona. El modelo se implementa en gPROMS, programa de simulación de procesos con lenguaje abierto, donde se programan todas las ecuaciones cinéticas y ecuaciones de estimación de propiedades de transporte y termodinámicas.
- Validación del modelo experimentalmente y optimización de las variables de operación del proceso con la finalidad de encontrar un óptimo operativo que minimice el gasto energético y de materia prima.

---

## Scopes and aims.

---

Due to the importance of the purity of cyclohexanone in the quality of the *epsilon*-caprolactam used as a raw material in the polymerization of Nylon 6, the main scope of this work is the study of the purification process of cyclohexanone by a reactive distillation in which an acid or basic catalyst is added, in order to produce the condensation of unsaturated ketones and linear aldehydes with the cyclohexanone. This process must be optimized to minimize the amounts of impurities with minimal energy consumption and raw material losses due to undesired side reactions. The partial objectives are:

- Study of the effects of temperature, catalyst concentration, and reagent concentrations in the cyclohexanone self-condensation reaction in order to obtain a kinetic model capable of reproducing the data under the operating conditions of the distillation column. Analysis of the impurities and product distributions produced during the condensation of the raw material.
- Study of the linear aldehydes and unsaturated ketones condensation reactions in a pressurized reactor which is capable of working with temperature ramps. Selection of the catalyst that ensures smaller losses of raw material by the undesired side reaction, with higher yields of elimination of impurities.
- Obtaining the kinetic model, and the reaction mechanism of unsaturated ketones and linear aldehydes removal reactions, with the sectioned catalyst.
- Obtaining thermodynamic liquid-vapor equilibrium data of 2-cyclohexen-1-one + KA-oil mixtures, which are not available in the bibliography. The binary interaction parameters of the NRTL equation for the 2-cyclohexen-1-one + cyclohexanone and 2-cyclohexen-1-one + cyclohexanol mixtures are included.

- Modelling the reactive distillation of the purification of cyclohexanol / cyclohexanone mixtures spiked with 2-cyclohexen-1-one. The modeling is implemented in gPROMS, where kinetic, transport properties and thermodynamics equations are used.
- Experimental validation of the reactive distillation model and optimization, in order to obtain the optimal operation conditions of the process that ensures the minimization of the energy and raw material losses.

## CAPÍTULO 4

---

### Experimental.

---

En esta sección se describen los materiales empleados como reactivos, patrones y catalizadores, las instalaciones experimentales para la obtención de las cinéticas de reacción, la validación de los modelos, la obtención de los datos de equilibrio líquido vapor y la validación del modelo de destilación reactiva. También, se describen los métodos de análisis de las muestras orgánicas, tanto para la identificación de productos de reacción como para la cuantificación de productos y reactivos.

#### 4.1. *Materiales.*

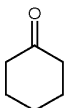
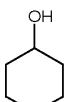
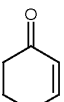
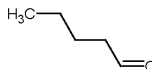
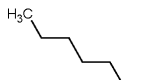
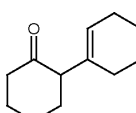
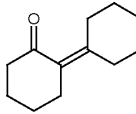
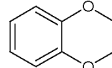
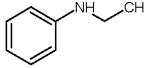
En la Tabla 4.1 se enumeran los compuestos empleados. Dependiendo de su uso se pueden clasificar en:

**Reactivos/Patrones:** compuestos empleados como reactivos en las reacciones de condensación. Se usaron también como patrones en las rectas de calibrado.

**ISTD:** estándares internos adicionados para la obtención de las rectas de calibrado.

**Catalizadores:** se distinguen básicos y ácidos. Como catalizador heterogéneo se usó la Amberlita 15 cuyas características y propiedades se resumen en la Tabla 4.2

**Tabla 4.1:** Compuestos comerciales usados en la elaboración de los experimentos.

Compuesto	Uso	Ref.	Pur., %	PM, g/mol	CAS	Estructura
Ciclohexanona (ONE)	Reactivo Patrón	Fluka: 29135	>99	98	108-94-1	
Ciclohexanol (OL)	Reactivo Patrón	Sigma-Aldrich: 105899	>99	100	108-93-0	
2-ciclohexen-1-ona (CXENONE)	Reactivo Patrón	Fluka: 29255	98	96	930-68-7	
Pentanal (5AL)	Reactivo Patrón	Sigma-Aldrich: 110132	97	86	110-62-3	
Hexanal (6AL)	Reactivo Patrón	Sigma-Aldrich: 115606	98	100	66-25-1	
2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona (D2)	Reactivo Patrón	Alfa-Aesar: L09798	85	178	1502-22-3	
2-ciclohexiliden-ciclohexanona (D3)	Reactivo Patrón	Alfa-Aesar: L09798	10	178	1011-12-7	
NaOH	Catalizador	Sigma-Aldrich: 306576	100	40	1310-73-2	NaOH
Amberlita 15	Catalizador	Sigma-Aldrich: 216399	100	–	39389-20-3	A <sub>15</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Catalizador	Sigma-Aldrich: 1.00761	82.07	6	7782-99-2	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
NaHSO <sub>3</sub>	Catalizador	Sigma-Aldrich: 8.06356	104.06	39	7631-90-5	NaHSO <sub>3</sub>
Ácido Oxálico (C2)	Catalizador	Sigma-Aldrich: 241172	90.03	99	144-62-7	HO <sub>2</sub> CCO <sub>2</sub> H
Benzo-1,4-dioxane	ISTD	Sigma-Aldrich: 179000	97	136	493-09-4	
N-etilnilina	ISTD	Sigma-Aldrich: 426385	98	121	103-69-5	
Undecano	ISTD	Sigma-Aldrich: U407	99	156	1120-21-4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>

**Tabla 4.2:** Propiedades de la Amberlita 15 (Sigma-Aldrich:06423, CAS: 39389-20-3).

Propiedad	Valor
Calidad	Seca
Tmáx de operación, °C	120
Humedad	1.60 %
Matriz	styrene-divinylbenzene (macroreticular)
Tamaño de partícula	<300 $\mu m$
pH de operación	0 - 14
Capacidad de agua	4.7 meq/g seco

## 4.2. Instalaciones experimentales y procedimientos

En este apartado se describen las instalaciones y los procedimientos empleados en los experimentos que se realizaron en esta Tesis Doctoral.

### 4.2.1. Reactores para la obtención de modelos cinéticos.

Los datos experimentales empleados para el modelado cinético de la eliminación de las impurezas que acompañan a la ciclohexanona, se han obtenido en instalaciones experimentales que operan en discontinuo y mezcla completa.

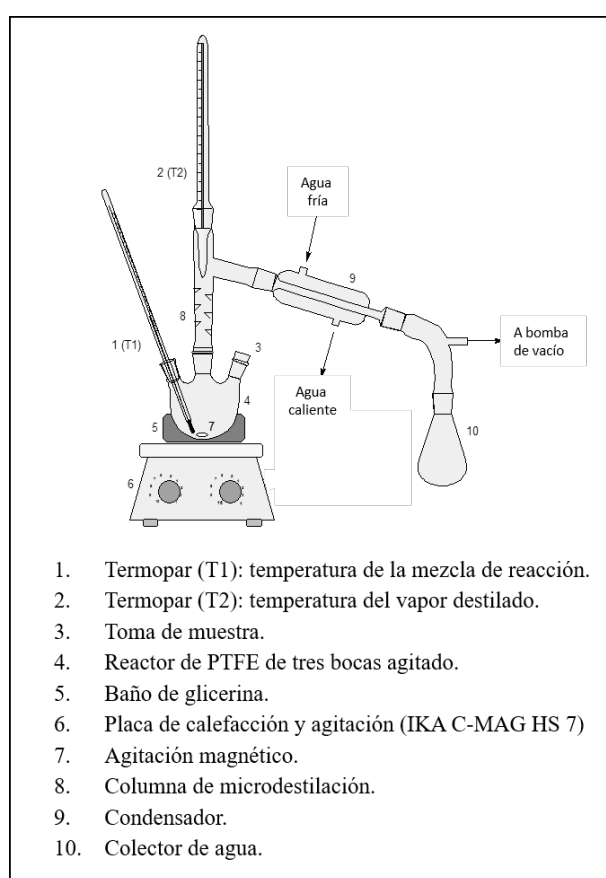
La estabilidad de los catalizadores heterogéneos, y la validación del modelo cinético con estos catalizadores se ha llevado a cabo en reactores de lecho fijo.

#### 4.2.1.1. Reactores discontinuos de mezcla completa.

La obtención del modelo cinético de reacciones improductivas y de eliminación de impurezas se llevó a cabo en un reactor agitado que operaba de manera isoterma y en modo discontinuo. Se obtuvo también la constante de equilibrio de algunas reacciones.

Dependiendo de la presión de operación se emplean dos instalaciones experimentales:

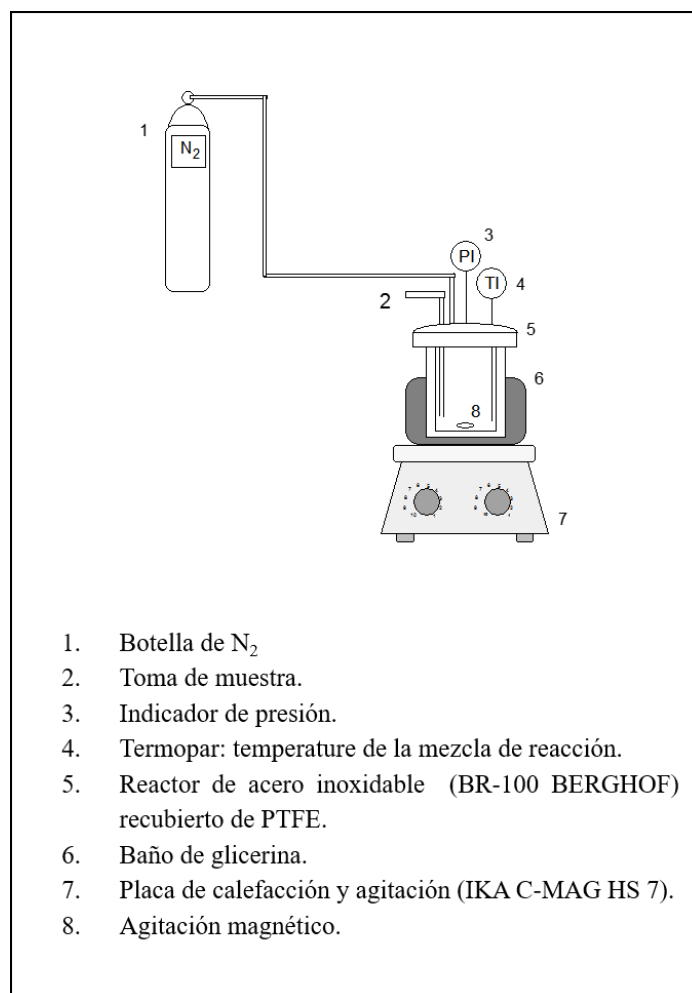
**Experimentos a vacío o presión atmosférica:** los experimentos que se llevaron a cabo a presiones inferiores o iguales a 1 bar se realizaron en la instalación esquematizada en la Figura 4.1. En este caso se trata de un reactor de 250 mL de fondo redondo de PTFE y tres bocas. En la boca central se acopló una microdestilación a vacío que permite la eliminación de agua. Puede operar a presiones comprendidas entre 0.01 y 0.9 bar.



**Figura 4.1:** Reactor isoterma y agitado que opera en discontinúo y a presión inferior a 1 bar con destilación incorporada.

**Experimentos a presión superior a la atmosférica:** los experimentos que se llevan a cabo a presiones superiores a la atmosférica, se realizaron en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento interno de PTFE (BR-100 Berghof). El rango de presión utilizado comprendió valores desde 5 a 10 bar. Las presiones se consiguieron alimentando Nitrógeno como gas inerte. Además, este tipo de reactor

dispone de un control de temperatura que permite su operación en rampa de temperatura, por lo que las cinéticas pudieron obtenerse de manera no isoterma. En la Figura 4.2 se esquematiza esta instalación.



**Figura 4.2:** Reactor isoterma y agitado que operan en discontinúo y a presión superior 1 bar conseguida por alimentación de N<sub>2</sub>.

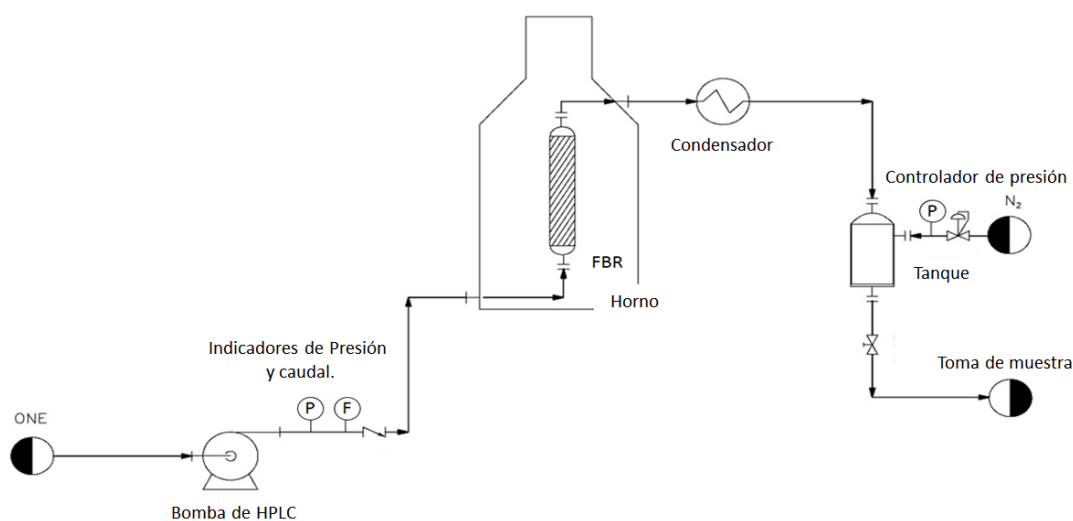
#### 4.2.1.2. Reactor de lecho fijo.

La estabilidad del catalizador heterogéneo, usado en este trabajo (Amberlita 15) y la validez del modelo obtenido en discontinuo con este catalizador, se comprobaron en un reactor de lecho fijo (FBR) en continuo que operó durante varias semanas.

En la Figura 4.3, se esquematiza la instalación experimental de FBR empleada. El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable con 0.85 cm de diámetro interno y 25 cm de longitud. El FBR se cargó previamente con 10.5 g de Amberlita 15. En los ex-



tremos se introdujo lana y bolas de vidrio que actúan como mezcladores de la corriente de alimentación. Esta corriente se introdujo mediante una bomba de HPLC (Agilent 1200 series isocratic pump) a caudal constante. Las relaciones masa de catalizador-caudal de líquido ( $W/Q_L$ ) se modificaron en el intervalo de 17.5 a 400  $g_{cat} \cdot h \cdot L^{-1}$ . La corriente que abandona el reactor se condensa o enfría hasta 20 °C, y la fase líquida se analiza por GC/MS. El reactor trabajó en isoterma en el interior de un horno con controlador PID de temperatura, permitió trabajar a las temperaturas seleccionadas (100, 110 y 120 °C).



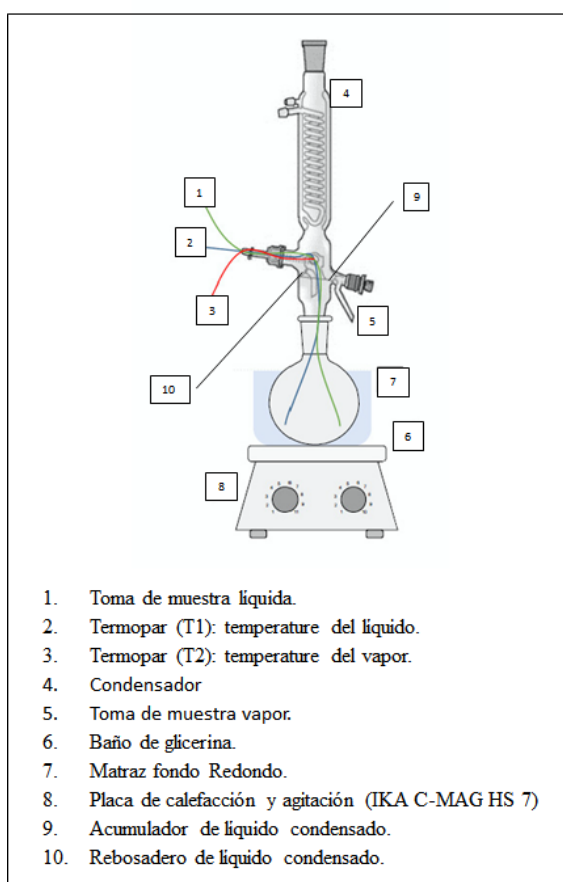
**Figura 4.3:** Esquema experimental del reactor de lecho fijo.

#### 4.2.2. Obtención de datos de equilibrio líquido-vapor (VLE)

Los datos de equilibrio líquido-vapor (VLE), se obtuvieron utilizando un método en estado estacionario, puesto que las volatilidades relativas de los compuestos estudiados (ciclohexanona, ciclohexanol y 2-ciclohexen-1-ona) son cercanos a la unidad (Burguet y col., 1993; Engelmann y Bittrich, 1963). La instalación experimental que se empleó está compuesta por un dispositivo de vidrio capaz de desarrollar una sola etapa de equilibrio líquido-vapor, método habitual en bibliografía (Halpern y McBane, 2006; Garland y col., 2003). En la Figura 4.4 se esquematiza el dispositivo empleado.

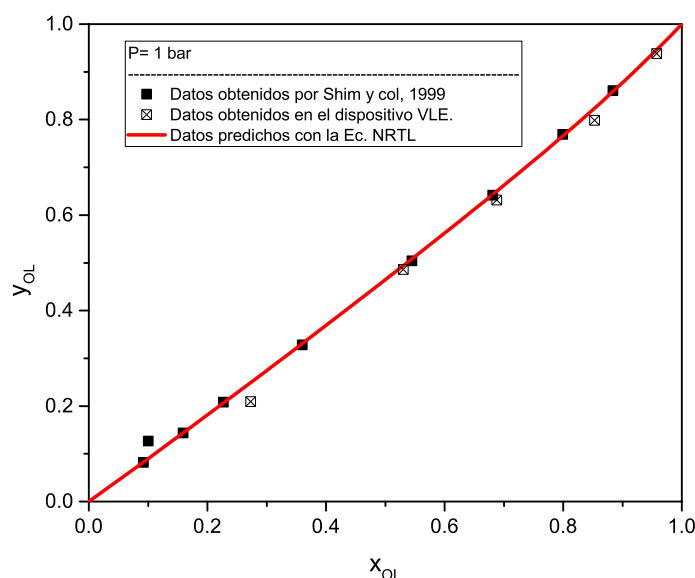
La mezcla inicial se alimentó al matraz de fondo redondo y de una boca para

producir vapor. Este vapor condensa y el líquido se acumula en el deposito del sistema de equilibrio (10), cuando se alcanza el nivel del rebosadero (10) el líquido se recircula al matraz donde se genera más vapor. Se monitorizó la temperatura del líquido del matraz (2) y del vapor generado (3), el equilibrio líquido-vapor se alcanzó cuando ambas temperaturas se igualaron. En ese momento se tomaron muestras del líquido del matraz (1) y del líquido condensado (5) para análisis. Las temperaturas se midieron con dos termopares con una sensibilidad de 0.01 K. Todo el sistema está aislado, garantizando condiciones adiabáticas, de modo que el calor aportado para generar el vapor (8) es eliminado en el refrigerante para condensarlo (4).



**Figura 4.4:** Instalación experimental de una sola etapa de equilibrio usada para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor.

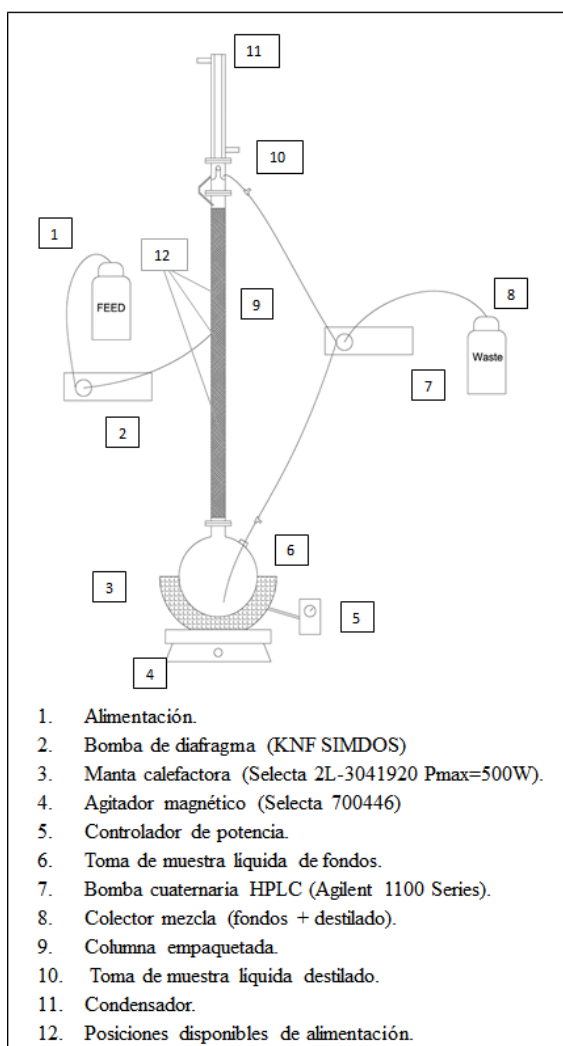
La validez de los datos experimentales obtenidos en este dispositivo se evaluó mediante el estudio de una mezcla conocida de ciclohexanol (OL) - ciclohexanona (ONE), de propiedades termodinámicas conocidas (Shim y Kim, 1999). En la Figura 4.5 se comparan los datos experimentales de estos autores con los obtenidos en la instalación de la Figura 4.4. Además, se comparan con los datos predichos por la ecuación de NRTL con los parámetros bibliográficos de interacción binaria para esta mezcla. Como puede verse la simulación y los datos experimentales reproducen bien los obtenidos por los autores.



**Figura 4.5:** Datos VLE para la mezcla ciclohexanol (OL) + ciclohexanona (ONE), obtenidos en la instalación en la Figura 4.4 (⊠), datos experimentales obtenidos por Shim y Kim (1999) (■) y simulados con la ecuación de NRTL cuyos parámetros son obtenidos de la base de datos Dortmund Data Bank.

### 4.2.3. Validación de datos de equilibrio y de simulación de rectificación reactiva.

Los experimentos realizados para validar los parámetros de interacción binaria y los valores simulados por el modelo de destilación reactiva (RD) se llevaron a cabo en la instalación experimental de columna de rectificación esquematizada en la Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Esquema de la columna de rectificación de relleno capaz de trabajar en continuo y a reflujo total.

El cuerpo de la columna está fabricado de acero inoxidable, con un diámetro de 30 mm y una altura de 500 mm (9). La columna se rellenó de anillos Rasching de 6 mm de PTFE. La columna puede trabajar a reflujo total o en continuo.

En la operación en continuo, el KA-oil y el catalizador homogéneo se alimentaron de manera continua con bombas KNF SIMDOS (2). Cualquiera de estas corrientes se pudieron alimentar en tres posiciones distintas o alturas de la columna (12). También las corrientes de destilado y residuo se obtuvieron de la columna de manera continua usando una bomba cuaternaria de HPLC (Agilent 1100 series).

El calderín o reboiler de la columna se calentó con una manta calefactora en

la que se regula la potencia aportada (3,5). En la cabeza de la columna se instaló un cambiador de calor (11) capaz de condensar totalmente el vapor que alcanza la cabeza de la columna devolviendo parte en fase líquida como corriente de reflujo.

Para validar las simulaciones realizadas de RD y los parámetros termodinámicos de las mezclas fue necesario caracterizar el funcionamiento de la columna, lo que requiere:

- Calcular el número de etapas de equilibrio.
- Establecer una relación entre la potencia aplicada y el caudal de vapor que alcanza el condensador.
- Estudiar la capacidad de la columna de trabajar en continuo en estado estacionario.

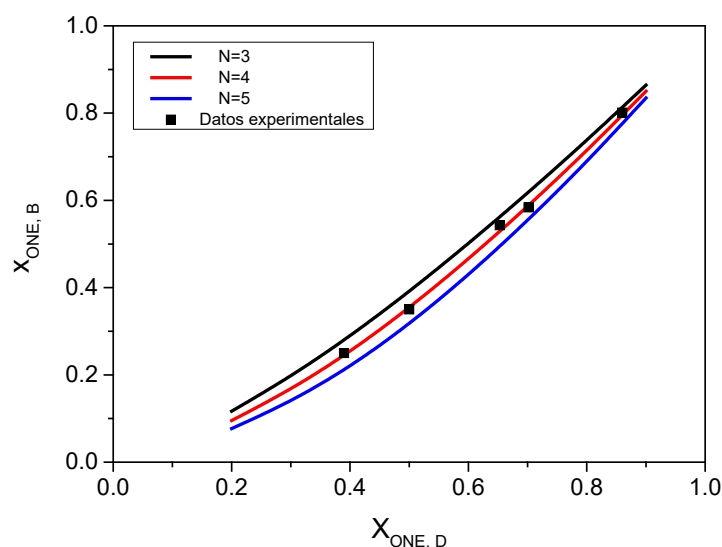
Estos aspectos se resumen a continuación.

#### 4.2.3.1. Cálculo del número de pisos o etapas de equilibrio

Se cargaron diferentes mezclas ciclohexanol-ciclohexanona operando la columna a reflujo total.

Después de alcanzarse el estado estacionario, se tomaron muestras de la corriente líquida en el reboiler, y la del líquido condensado en el acumulador del condensador. El análisis de las muestras por GC/FID permitió determinar la composición de cada una de ellas. Esta información se empleó para determinar el número de etapas de equilibrio de la columna. Para ello, en la Figura 4.7 se representan las concentraciones de ciclohexanona (ONE) obtenidas por fondo ( $x_{ONE,B}$ ) y por cabeza ( $x_{ONE,D}$ ). Las líneas representan los resultados obtenidos usando los parámetros binarios NRTL para las mezclas ciclohexanol/ciclohexanona variando el número de etapas de equilibrio, mientras que los símbolos son los resultados experimentales para diferentes mezclas alimentadas. Como puede verse en la Figura 4.7, los resultados experimentales corres-

ponde a una columna de cuatro etapas de equilibrio, lo que se traduce en una altura equivalente de piso teórico de 12.5 cm para las condiciones experimentales utilizadas.



**Figura 4.7:** Fracciones molares de ONE en el destilado frente a la composición del residuo en las muestras obtenidas a reflujo total en la columna de relleno y a 1 bar de presión. Las líneas representan los valores que se predicen con la ecuación NRTL con el número de etapas de equilibrio como parámetro. Los símbolos representan los datos experimentales.

#### 4.2.3.2. Relación entre el flujo de vapor generado y la potencia aportada en el calderín.

El objetivo es correlacionar la potencia apartada en el calderín y el vapor generado cuando se calienta una mezcla de ciclohexanol/ ciclohexanona. Para ello la columna operó a reflujo total. Alcanzado el estado estacionario se puede medir el caudal de líquido que abandona el condensador cuando el caudal de reflujo recirculado es nulo. La razón de reflujo se define en la Ecuación 4.1.

$$RR = \frac{Q_{LD}}{Q_D} \quad (4.1)$$

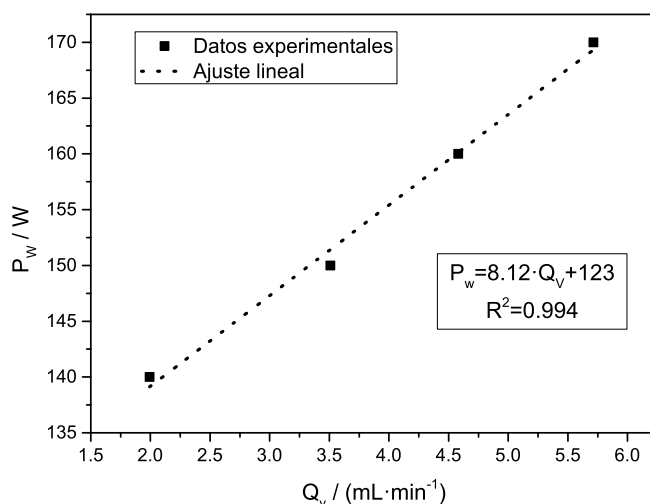
donde  $RR$  es la razón de reflujo,  $Q_D$  y  $Q_{LD}$  son el caudal de destilado y el caudal de reflujo líquido que se recircula a la columna.

El caudal de vapor generado en el reboiler ( $Q_v$ ), es función del tipo de mezcla

(mayoritariamente es ciclohexanol/ciclohexanona) de la cantidad de líquido calentado y de la potencia. Este caudal es la suma del caudal de destilado y de reflujo, por lo que la Ecuación 4.1 puede expresarse como:

$$RR = \frac{Q_v - Q_D}{Q_D} \quad (4.2)$$

Experimentalmente se midieron los caudales de vapor a diferentes potencias empleadas. En la Figura 4.8, puede verse que el caudal de vapor tiene una dependencia lineal con la potencia,  $P_w$ , aportada en el reboiler. La ordenada en el origen representan las pérdidas de calor, mientras que la pendiente es el calor latente de vaporización de la mezcla que se puede comparar con el recogido en bibliografía (NIST database), encontrándose un error relativo menor del 15 %.

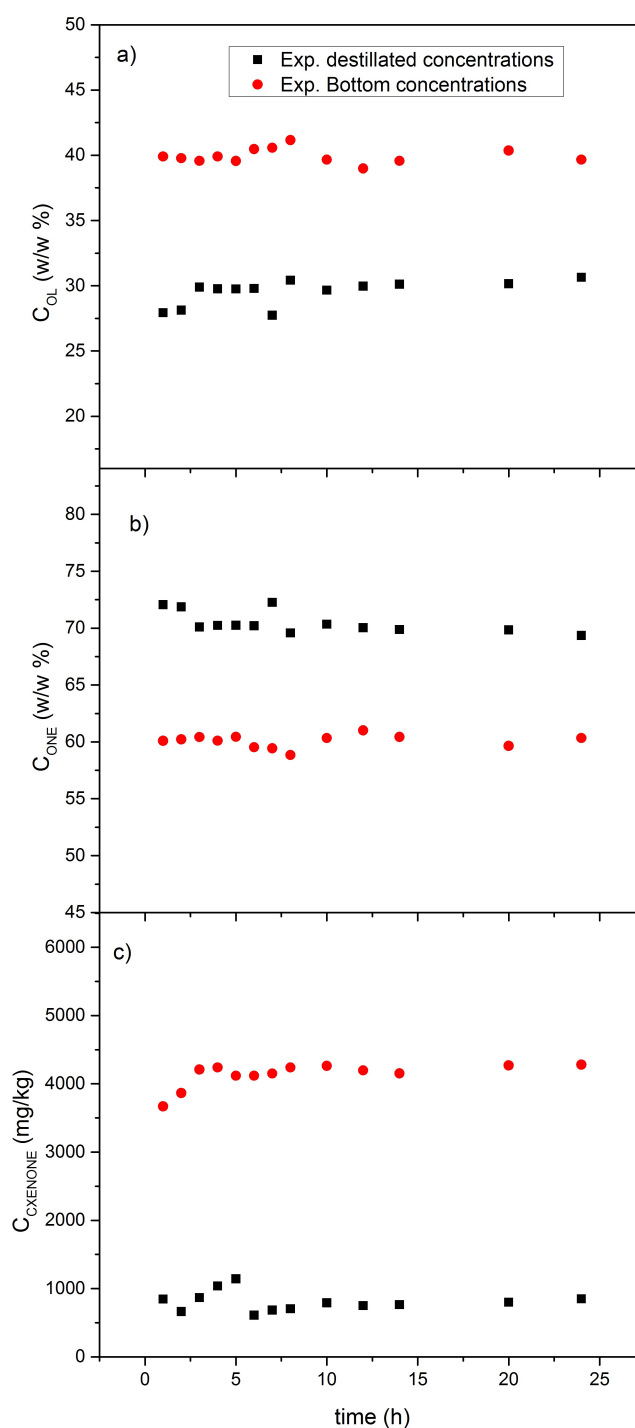


**Figura 4.8:** Correlación entre la potencia aportada al reboiler de la columna ( $P_w$ ) y el caudal de vapor generado en cabeza de columna ( $Q_v$ ), cuando se alimentan 200 mL de una mezcla ciclohexanol/ciclohexanona a reflujo total.

#### 4.2.3.3. Estudio de la estabilidad de la columna.

La estabilidad de la columna se estudia monitorizando la composición de las corrientes de fondo y cabeza con el tiempo, para unas condiciones fijas de caudal y reflujo, durante 25 horas. Se observa en la Figura 4.9, que el estado estacionario se

alcanza pasadas 5 horas y se mantiene durante todo el experimento.



**Figura 4.9:** Estudio de la estabilidad de la columna:  $Q_f = 2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Q_D = 0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Q_B = 1.4\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $C_{CXENONE,f} = 3476\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $P = 1\text{bar}$ , a) concentración de ciclohexanol en % w:w b) concentración de ciclohexanona en % w:w c) concentración de 2-ciclohexen-1-ona en  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .



### 4.3. Métodos de análisis.

En esta sección se describen los métodos de análisis empleados en esta tesis doctoral para determinar la composición, tanto cuantitativa como cualitativamente, de las muestras de reacción y de las muestras empleadas en la obtención de datos VLE.

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases asociado a un detector de ionización de llama (GC/FID) Agilent 6890N para determinar la composición de compuestos mayoritarios con concentración superior al 1 %. Para los compuestos con concentraciones inferiores a este valor se ha usado un cromatógrafo asociado a un detector de masas Agilent GC/MS 6890N/5975B. En todas las muestras analizadas en estos equipos se preparan con un ISTD para lo que se usó el equipo 7696A Sample Prep Workbench, mostrado en la Figura 4.10. La concentración de agua en las muestras orgánicas se determinó empleando un equipo Karl-Fischer TitroMatic de Crison.



**Figura 4.10:** Equipo 7696A Sample Prep Workbench de Agilent empleado para la preparación de muestras orgánicas para análisis en GC.

#### 4.3.1. Análisis por GC/FID

Mediante GC/FID se analizaron la composición de ciclohexanol y ciclohexanona de las muestras orgánicas de KA-oil, dependiendo del compuesto que les acompaña se distinguen dos métodos diferentes de análisis:

**Método FID A:** con este método se analizaron las muestras de reacción impurificadas con compuestos de condensación cuyo puntos de ebullición son superiores a los

del ciclohexanol y la ciclohexanona, y por eso se les considera pesados, cuya concentración puede superar el 1 %.

**Método FID B:** con este método se analizan las muestras que contienen compuestos ligeros como la 2-ciclohexen-1-ona en las muestras para la obtención de los datos VLE y las muestras de reacción, tanto las obtenidas de los reactores discontinuos, como las de la destilación reactiva.

#### 4.3.1.1. Método de preparación de muestras.

Las muestras que se analizaron por GC/FID se preparan por dos métodos distintos, en función de la columna y el ISTD usados. En ambos, las muestras se diluyen en butanol y se adiciona el ISTD para que este sea el 21 % de la mezcla muestra + ISTD.

Con el Método FID A se empleó n-etilanilina como ISTD, mientras que con el Método FID B undecano. En la Tabla 4.3 se detallan las cantidades añadidas de cada uno de ellos.

**Tabla 4.3:** Descripción de los métodos de preparación de muestras analizadas por GC/FID con Sample prep Workbench Agilent 7696A.

	Método FID A	Método FID B
ISTD	Undecano	n-etilanilina
Pureza ISTD, %w : w	99	98
Densidad ISTD, $g \cdot mL^{-1}$	0.74	0.963
Butanol, $\mu L$	700	700
ISTDs, $\mu L$ <sup>a</sup>	15	7
Muestra, $\mu L$	28	28
$C_{ISTD}, mg \cdot kg^{-1}$	210000 <sup>b</sup>	210000 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> El volumen añadido se calcula en función de la densidad teniendo para tener las concentraciones de ISTDs deseadas en  $mg \cdot kg^{-1}$ .

<sup>b</sup> El ISTD tiene una concentración del 21 % referida a la cantidad muestra + ISTD.

#### 4.3.1.2. Métodos cromatográficos.

La diferencia principal entre los métodos de análisis FID A y FID B es la columna que se empleó. Para el método FID A se usó una columna semicapilar HP-50+,

que permite la separación de isómeros de condensación, mientras que para el método FID B, que se configuró para analizar compuestos ligeros, se usa una columna capilar INNOWAX que permite la separación del ciclohexanol y la ciclohexanona de los compuestos más ligeros. Las condiciones operativas de ambos métodos se describen en la Tabla 4.4.

#### 4.3.1.3. Cuantificación.

La cuantificación se realizó con calibrados basados en el uso de ISTDs, que se incorporaron a las muestras con una concentración fija y conocida. Además, las muestras de calibrado se prepararon sobre la misma matriz de las muestras de reacción añadiendo las impurezas comerciales en concentraciones conocidas. Los calibrados se realizaron ajustando la relación de concentraciones de las impurezas y el ISTD frente a la relación de respuestas detectadas en forma de área cromatográfica. Como se muestra en la Ecuación 4.3.

$$\frac{A_j}{A_{ISTD}} = FR \cdot \frac{\dot{C}_j}{\dot{C}_{ISTD}} \quad (4.3)$$

donde  $A_j$  y  $A_{ISTD}$ , son las respuestas para el compuesto  $j$  y el ISTD respectivamente, mientras que  $FR$  es el factor de respuesta que se obtiene por regresión lineal de la relación de áreas frente a la relación de concentraciones del compuesto,  $\dot{C}_j$ , y del ISTD,  $\dot{C}_{ISTD}$  en  $mg \cdot kg^{-1}$ .

En la Tabla 4.5 se resumen los factores de respuesta y los tiempos de retención en minutos de los compuestos calibrados con cada uno de los métodos de análisis cromatográficos.

**Tabla 4.4:** Métodos de análisis configurados en GC/FID.

	Método	FID A	FID B
Inyector	Vol. Inyección, $\mu L$	0.2	1.0
	Temperatura, $^{\circ}C$	300	230
	Split	10:1	10:1
	Flujo total, $mL \cdot min^{-1}$	138.5	82.3
	P en cabeza de columna, $kPa$	16.0	165.5
Horno		HP-50+ (Semicapilar)	HP-INNOWAX
		Agilent 19095L-021	Agilent 19091N-213E
	Columna	50 % Fenil Metil Siloxano	Crosslinked PEG
		15 m x 0,53mm $\varnothing_i$ x 1 mm	60 m x 0,32 mm $\varnothing_i$ x 0,25 mm
		T max = 325 $^{\circ}C$	T max = 260 $^{\circ}C$
	Conf. del Horno	<b>Incial:</b> T = 40 $^{\circ}C$ t = 30 min	<b>Incial:</b> T = 40 $^{\circ}C$ t = 5 min
		<b>Rampa 1:</b> 5 $^{\circ}C/min$ , T 180 $^{\circ}C$ : t 15 min; <b>Rampa 2:</b> 20 $^{\circ}C/min$ , T 200 $^{\circ}C$ : t 10 min	<b>Rampa 1:</b> 10 $^{\circ}C/min$ , T 250 $^{\circ}C$ : t 10 min;
		<b>Final:</b> 250 $^{\circ}C$ : t 10 min	<b>Final:</b> 250 $^{\circ}C$ : t 10 min
	Tiempo de análisis, min	84	36
	Modo de operación	Flujo constante (3.2 $mL \cdot min^{-1}$ )	Presión constante (165.5 kPa)
Detector	T de la fuente, $^{\circ}C$	300	300
	Flujo en el detector, $mL \cdot min^{-1}$	H <sub>2</sub> : 35	H <sub>2</sub> : 40
		Aire: 400	Aire: 400
	Compensación	Si	Si

**Tabla 4.5:** Factores de respuesta y tiempos de retención para los compuestos calibrados con los métodos de GC/FID de la Tabla 4.4.

Compuesto	RT FID A,min	RT FID B, min	FR FID A	FR FID B
Ciclohexanol	8.83	14.0	0.675	0.54
Ciclohexanona	10.9	20.8	0.649	0.55
2-ciclohexen-1-ona	11.33	32.5	0.76	0.55
2-ciclohexeniliden-ciclohexanona	N/A	54.2	N/A	0.57
2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona	N/A	54.8	N/A	0.27
Undecano	N/A	28.0	ISTD	ISTD
N-etilnilina	15.4	N/A	ISTD	ISTD

#### 4.3.2. Análisis GC/MS.

De la misma forma que para GC/FID, se emplearon dos métodos de análisis distintos en función de las impurezas analizadas con cada uno de ellos. Por GC/MS se analizaron todas las muestras de reacción, tanto para la obtención del modelo cinético como las obtenidas por destilación reactiva. Los métodos empleados fueron:

**Método MS A:** se emplea para la cuantificación e identificación de las impurezas más ligeras, hexanal, pentanal y 2-ciclohexen-1-one.

**Método MS B:** se analizan todos los productos de condensación de las impurezas de la autocondensación de ciclohexanona.

##### 4.3.2.1. Método de preparación de muestras.

Las muestras que se analizaron por GC/MS se preparan con Benzo-1,4-dioxane como ISTD. Se añadieron 10  $\mu\text{L}$  de Benzo-1,4-dioxane, diluido 1:10 en ciclohexanona, sobre 1 g de muestra, pesado en balanza de precisión (Kern ABT-220-4M), en vial para análisis de líquidos en GC, de modo que el ISTD tuviese una concentración de 1000  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  en la muestra analizada. El método de preparación se resume en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6:** Descripción de los métodos de preparación de muestras analizadas por GC/MS con Sample prep Workbench Agilent 7696A.

Método MS A y B	
ISTD	Benzo-1,4-dioxane
Pureza ISTD, %w : w	10
Densidad ISTD, $g \cdot mL^{-1}$	0.98
Disolvente ISTD	ciclohexanona
ISTDs, $\mu L$ <sup>a</sup>	10
Muestra, $\mu L$	980 <sup>b</sup>
$C_{ISTD}, mg \cdot kg^{-1}$	1000

<sup>a</sup> El volumen añadido se calcula en función de la densidad teniendo para tener las concentraciones de ISTDs deseadas en  $mg \cdot kg^{-1}$ .

<sup>b</sup> Corresponde con 1 g de muestra en balanza de precisión.

#### 4.3.2.2. Métodos cromatográficos.

Con el Método MS A se empleó HP-INNOWAX que permitió la cuantificación de los compuestos más polares, mientras que con el Método MS B se analizaron y cuantificaron los compuestos más pesados usando una columna menos polar como es la HP-5. En la Tabla la Tabla 4.7 se resumen las características de cada uno de ellos.

#### 4.3.2.3. Cuantificación.

El software empleado para la calibración ha sido el Quantitavie MassHunter Workstation 7.0, de Agilent, basado en la identificación de compuestos mediante algoritmos que permiten la penalización de discrepancias, entre los compuestos analizados y calibrados, de tiempos de retención y ratio de iones característicos con respecto a su masa molecular (qualifiers, QF). De este modo, aun cuando los compuestos puedan solapar en el cromatograma el software es capaz de identificar el área que corresponde a cada compuesto, ya que busca sus masas características.

En la Tabla 4.8, se resumen los qualifiers, los tiempos de retención y los factores de respuesta para los patrones calibrados en ambos métodos.

**Tabla 4.7:** Métodos empleados en los análisis por GC/MS.

Método		MS A	MS B
Inyector	Vol. Inyección, $\mu L$	1	0.2
	Temperatura, $^{\circ}C$	250	280
	Split	20:1	20:1
	Flujo total, $mL \cdot min^{-1}$	45	67
	P en cabeza de columna, kPa	81.6	92.7
Horno	HP-INNOWAX		HP-5MS
	Agilent: 19091N-116		Agilent: 19091S - 433
	Crosslinked PEG		50 % Fenil Metil Siloxano
	60 m x 0,32 mm $\varnothing_i$ x 0,25 mm		30 m x 0,25 mm $\varnothing_i$ x 0,25 mm
	T max = 260 $^{\circ}C$		T max = 330 $^{\circ}C$
	<b>Inicial:</b> T 40 $^{\circ}C$ : t 6 min;		<b>Inicial:</b> T 40 $^{\circ}C$ : t 5 min;
	<b>Rampa 1:</b> 5 $^{\circ}C/min$ , T 220 $^{\circ}C$ : t 10 min;		<b>Rampa 1:</b> 8 $^{\circ}C/min$ , T 110 $^{\circ}C$ : t 15 min;
	<b>Rampa 2:</b> 10 $^{\circ}C/min$ , T 180 $^{\circ}C$ : t 10 min;		<b>Rampa 2:</b> 10 $^{\circ}C/min$ , T 180 $^{\circ}C$ : t 10 min;
	<b>Rampa 3:</b> 12 $^{\circ}C/min$ , T 260 $^{\circ}C$ : t 0 min;		<b>Rampa 3:</b> 12 $^{\circ}C/min$ , T 260 $^{\circ}C$ : t 0 min;
	<b>Final:</b> 220 $^{\circ}C$ : 10 min		<b>Final:</b> 290 $^{\circ}C$ : 10 min
Detector	Tiempo de análisis, min	70.0	52.4
	Modo de operación	Flujo constante (2.0 $mL \cdot min^{-1}$ )	Flujo constante (1.3 $mL \cdot min^{-1}$ )
	T de la Fuente, $^{\circ}C$	230	230
	T del Quad, $^{\circ}C$	150	150
Detector	Modo de Adquisición	SCAN, MassHunter	SCAN, MassHunter

**Tabla 4.8:** Qualifiers (QF), tiempos de retención (RT) y factores de respuesta (FR) para los compuestos calibrados con los Métodos de GC/MS descritos en la Tabla 4.7.

Compuesto	RT MS A, min	RT MS B, min	Target	QF1	QF2	FR MS A	FR MS B
Pentanal	6.85	N/A	86	71	58	0.44	N/A
Hexanal	7.49	N/A	57	72	56	0.65	N/A
2-ciclohexen-1-ona	15.17	9.62	68	96	–	2.04	1.43
2-ciclohexeniliden- ciclohexanona	N/A	26.54	149	178	79	N/A	0.85
2-(1-ciclohexenil)- ciclohexanona	N/A	26.80	178	135	149	N/A	0.23
1-hidroxi-1,1- bi(ciclohexil)-2-ona <sup>2</sup>	N/A	27.10	178	135	149	N/A	0.85
A <sup>a 1</sup>	33.3	N/A	137	166	109	0.46	N/A
B <sup>b 1</sup>	35.6	N/A	137	180	98	0.5	N/A
C1 <sup>c 1</sup>	N/A	32.54	98	194	96	N/A	0.99
C2 <sup>c 1</sup>	N/A	33.05	98	194	96	N/A	0.99
Benzo-1,4-dioxane	31.19	14.91	136	80	52	ISTD	ISTD

<sup>1</sup> El factor de respuesta (RF) de estos compuestos se obtiene por estequiometría.

<sup>2</sup> El factor de respuesta (RF) de estos compuestos se asigna al de la del producto comercial similar.

<sup>a</sup> Suma de isómeros 2-(1-pentenil)-ciclohexanone y el 2-pentilidene-ciclohexanone, productos de condensación del pentanal.

<sup>b</sup> Suma de isómeros 2-(1-hexen-1-il)-ciclohexanone y 2-hexilidene-ciclohexanone, productos de condensación del hexanal.

<sup>c</sup> Isómeros 1'-biciclohexil-2,3'-dione (C1) y 1,1'-biciclohexil-2,2'-dione (C2), productos de condensación de la 2-ciclohexen-1-ona

### 4.3.3. Titulación por Karl-Fischer

Durante la condensación de ciclohexanona se produce agua que se cuantificó mediante titulación. Para ello se utiliza un equipo Karl-Fischer TitroMatic Crison. En la Figura 4.11 se muestra el equipo usado. El método usado sirve para muestras con contenido de agua hasta el 1 %. Tanto la calibración interna del equipo, como el análisis de las muestras se realizó por triplicado desechando los datos con desviación estándar superior al 5 %.

Los reactivos empleados para el calibrado, la disolución de las muestras orgánicas analizadas y la reacción de titulación se resumen en la Tabla 4.9. Estos reactivos son específicos para muestras orgánicas cuya matriz está formada principalmente por alcoholes y cetonas.





**Figura 4.11:** Equipo Karl-Fischer TitroMatic Crison para el análisis de agua disuelta en mezclas orgánicas.

**Tabla 4.9:** Disolventes para análisis de agua disuelto en matriz orgánicas compuestas por cetonas.

Reactivo	Función	# de catálogo
Hydranal-Composite 5 K	Titranse	Fluka: 34816-1L-R
Hydranal- Ketosolver	Disolvente	Fluka: 34738-1L-R
Hydranal- Standard 5.0	Calibrado	Fluka: 34813-100mL

## CAPÍTULO 5

---

### Discusión integradora.

---

Los resultados del trabajo de esta Tesis Doctoral han sido publicados en cinco contribuciones científicas, y hay una en preparación en el momento de impresión de este trabajo.

Como se ha comentado en la introducción, es evidente la necesidad de eliminar impurezas de la ciclohexanona que pueden afectar al grado de pureza y calidad de la  $\epsilon$ -caprolactama destinada a producir Nylon 6. Ciertos aldehídos lineales y cetonas insaturadas con puntos de ebullición parecidos a los de la ciclohexanona hacen que su eliminación por rectificación sea imposible o muy costosa energéticamente. Por ello, en esta Tesis Doctoral se propone un modelo de destilación reactiva en la que las citadas impurezas se eliminan en reacciones de condensación con ciclohexanona, mediante la adición de un catalizador, produciendo compuestos de con mayor punto de ebullición que son fácilmente separables de la ciclohexanona por rectificación. Sin embargo, en la eliminación de impurezas por condensación con ciclohexanona, ésta también es capaz de autocondensar en una reacción improductiva que conlleva pérdidas de materia prima. Las condiciones óptimas serán aquellas que permitan eliminar las impurezas en un tiempo razonable y con menores pérdidas de materia prima.

En primer lugar se ha estudiado el empleo de catalizadores básicos, capaces de producir la condensación aldólica de las impurezas comentadas. Teniendo en cuenta la bibliografía y la práctica industrial se ha seleccionado la NaOH.

En la primera publicación titulada *Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone*, se estudia el efecto de la temperatura, la concentración de catalizador y el contenido en agua (algunas reacciones son reversibles) en la reacción de autocondensación de ciclohexanona, mientras que en la segunda titulada *Kinetics of Alkali-Catalyzed Condensation of Impurities in the Cyclohexanone Purification Process*, se estudia la influencia de las mismas variables en la reacción entre pentanal, el hexanal y la 2-ciclohexen-1-ona con ciclohexanona.

Analizando la distribución de productos con el tiempo, en función de las variables de operación, se ha discriminado un modelo cinético capaz de explicar adecuadamente los resultados experimentales tanto de la eliminación de impurezas como de autocondensación de ciclohexanona.

Además de los catalizadores básicos, se emplearon catalizadores ácidos homogéneos y heterogéneos a diversas temperaturas, estudiando la reacción de autocondensación y de condensación de impurezas. En la tercera publicación titulada *Kinetic Model of Catalytic Self-Condensation of Cyclohexanone over Amberlyst 15*, se estudia la autocondensación de ciclohexanona con Amberlita 15 como catalizador y se obtiene un modelo capaz de explicar adecuadamente los resultados experimentales de autocondensación de ciclohexanona, en el intervalo de temperatura, concentración de catalizador y de concentraciones de reactivos y productos (incluyendo el agua que favorece la reacción inversa) estudiados. El modelo cinético obtenido con los datos en discontinuo, se valida en un lecho fijo, donde se estudia también la estabilidad del catalizador heterogéneo empleado.

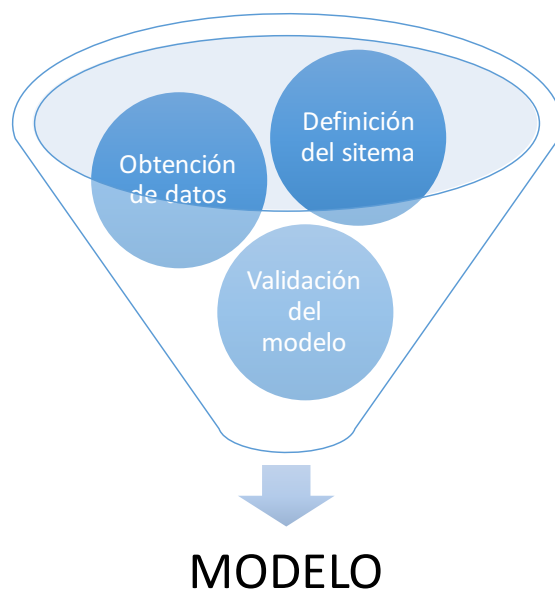
Se estudió la condensación de impurezas con catalizadores ácidos homogéneos (ácido sulfuroso, Sulfito sódico, ácido oxálico) y heterogéneos (Amberlita A15) encontrando que las impurezas apenas condensaron, siendo la reacción no deseada de autocondensación de ciclohexanona la más favorecida con estos catalizadores. Los resultados de condensación de impurezas con ciclohexanona y catalizadores ácidos se muestran en esta Tesis Doctoral, pero no se publicaron dada la mala eficacia de estos catalizadores en la eliminación de las impurezas en relación a las pérdidas de ciclohexanona en la reacción improductiva de autocondensación.

Por ello, se seleccionaron los catalizadores básicos (NaOH) para el estudio de la operación de destilación reactiva en la eliminación de impurezas. A la cinética de la condensación de las impurezas con la ciclohexanona y de la autocondensación de ciclohexanona, hay que añadir las propiedades termodinámicas necesarias para diseñar la operación de destilación reactiva. Así, es necesario conocer el comportamiento de equilibrios líquido-vapor para mezclas ciclohexanol + 2 ciclohexen-1-ona y ciclohexanona + 2 ciclohexen-1-ona, lo que se llevó a cabo en la cuarta publicación titulada *Vapor Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation*. En ella se han obtenido los datos de equilibrio líquido-vapor (que han superado los tests de validez termodinámica de Wisniak y de las Áreas), que son necesarios para el cálculo de los parámetros de interacción binaria de la ecuación NRTL. Además, los parámetros obtenidos en una etapa de equilibrio se han validado en una columna de rectificación en continuo construida en este trabajo de Tesis Doctoral.

Los modelos cinéticos y los parámetros de interacción binaria se han integrado en un modelo de destilación reactiva. El modelo desarrollado se ha empleado para predecir la eliminación de impurezas y autocondensación de ciclohexanona en diversas condiciones de operación y se ha validado experimentalmente mediante experimentos en una columna de destilación reactiva a escala de laboratorio construida en esta Tesis Doctoral, que opera en continuo. El modelo se ha realizado con el software gProms, que se utilizó en una estancia en la University College of London (UCL) y que se ha empleado en este trabajo con la licencia propiedad de la University College of London (UCL). Este estudio se ha publicado en *Modelling of a Reactive Distillation in the production process of high purity Cyclohexanone to produce caprolactam*.

El modelo de destilación reactiva, una vez validado, se emplea para predecir el comportamiento de una columna de escala industrial y optimizar las variables de operación a fin de conseguir un proceso eficiente y económicamente rentable. Este estudio se ha realizado y se enviará en breve para su publicación en una revista científica.

El esquema de la estructura de la discusión integradora se representa en la Figura 5.1, donde los datos experimentales se obtienen y validan para obtener un modelo.



**Figura 5.1:** Estructura general de la discusión integradora.

## 5.1. Estudio de las reacciones de condensación.

En esta sección se describen los resultados obtenidos en el estudio cinético de autocondensación de ciclohexanona y la condensación de pentanal, hexanal y 2-ciclohexen-1-ona.

Como se ha indicado, el uso de catalizadores busca promover la condensación de las impurezas de interés, que tiene como inconveniente la autocondensación de ciclohexanona, lo cual se traduce en pérdidas de materia prima. El principal mecanismo de condensación es la condensación aldólica que tiene lugar tanto en medio básico como ácido (Cámara, 2010).

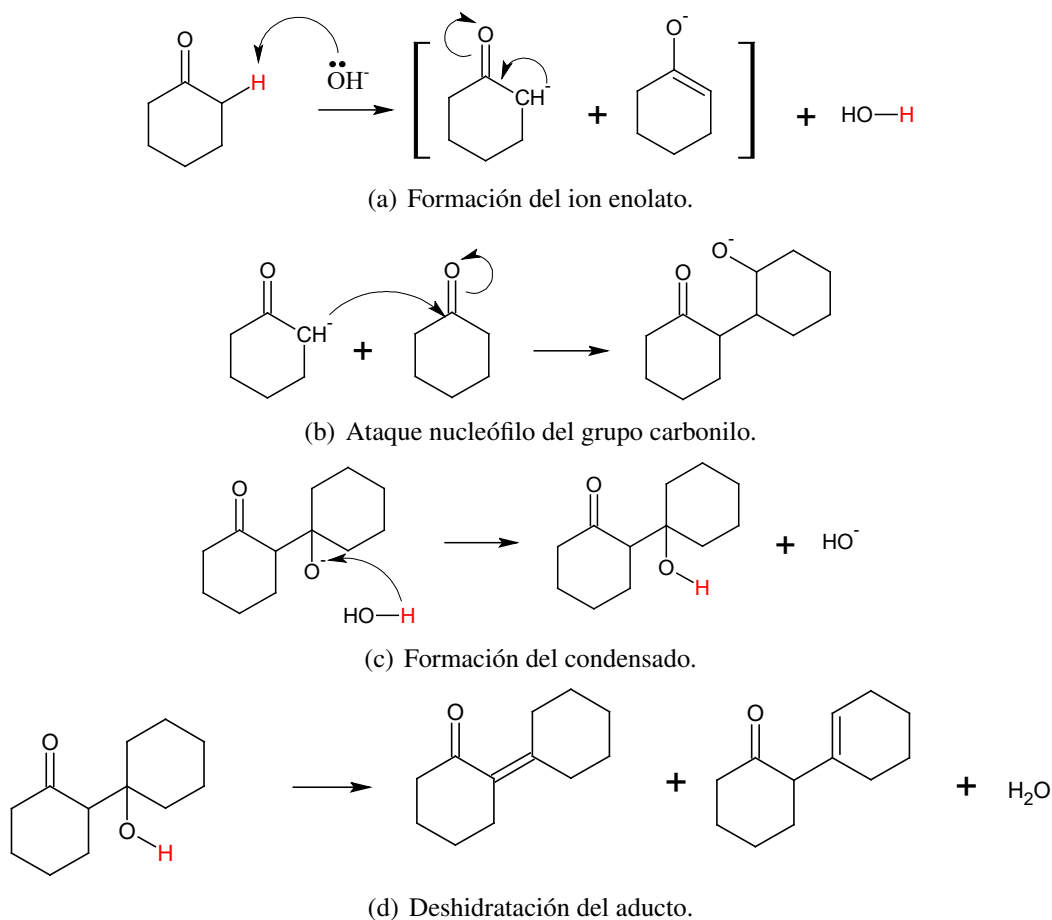
El conocimiento de las cinéticas de condensación de estas tres impurezas y de la ciclohexanona, es necesario para el modelado y optimización de la columna de destilación reactiva.

El grupo cetónico de la ciclohexanona y del resto impurezas propicia la condensación aldólica. A modo de ejemplo, en las Figuras 5.2 y 5.3, se esquematiza el mecanismo de reacción aldólica con la ciclohexanona, bien por la acción catalítica de

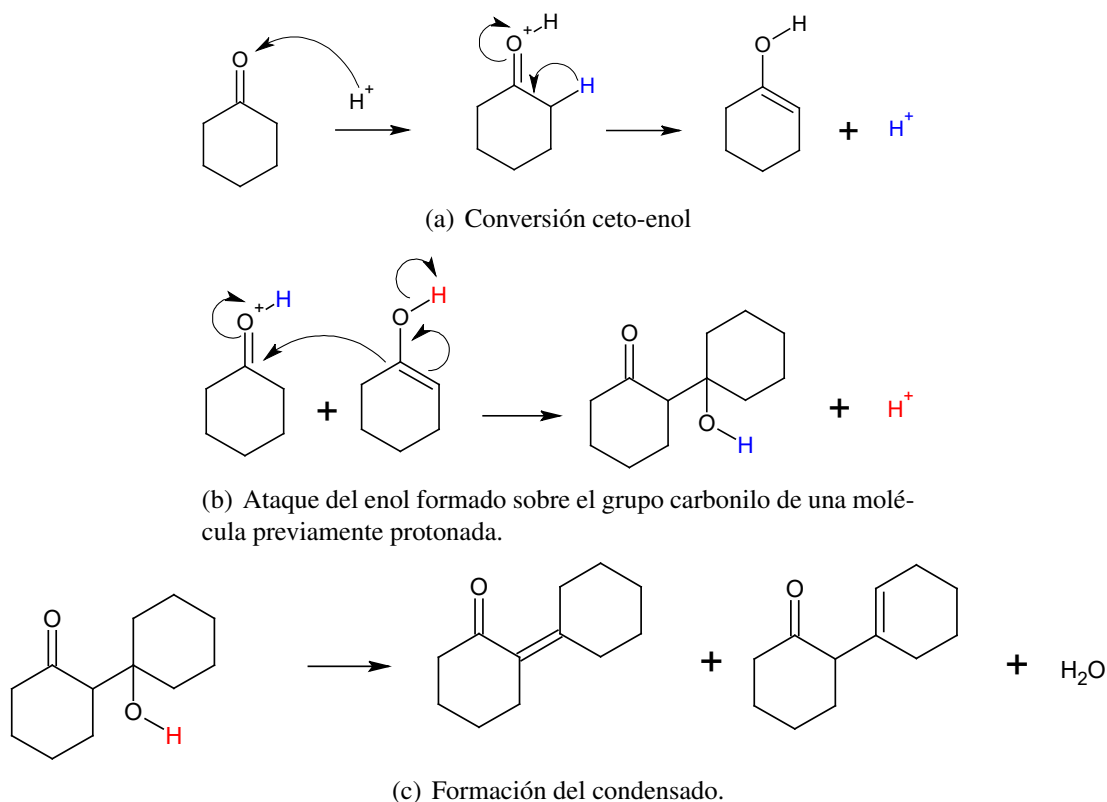
una base o la de un ácido, respectivamente.

Tal y como puede verse en los mecanismos de reacción, ambos generan el mismo producto deshidratado y el mismo intermedio de reacción (aducto hidratado). Sin embargo, en el mecanismo promovido por la catálisis básica, la reacción de condensación se inicia con el ataque del ion enolato (previamente formado) sobre una molécula de reactivo.

En cambio, en medio ácido, el ataque se inicia con la formación de un intermedio que tras su protonación genera un grupo alcohol, y es éste el que reacciona con su precursor. Esto indica que las condensaciones aldólicas ácidas se dan entre moléculas del mismo reactivo haciendo más difícil la condensación aldólica cruzada entre ciclohexanona e impurezas. Además, la deshidratación del aducto se ve favorecida en medio ácido que puede darse incluso a bajas temperaturas (Cámara, 2010).



**Figura 5.2:** Mecanismo de reacción de condensación aldólica de ciclohexanona por la acción de un catalizador básico.



**Figura 5.3:** Mecanismo de reacción de condensación aldólica de ciclohexanona por la acción de un catalizador ácido.

### 5.1.1. Condensación aldólica en medio básico.

Industrialmente, el método más efectivo para eliminar las impurezas de tipo aldehído y cetónico es la adición de un álcali que actúa como catalizador homogéneo, dada la sencillez de alimentación del catalizador, su bajo coste y su selectividad hacia grupos cetónicos. (Wyatt y col., 2004; Tan y col., 1991; Plantema, 1980; Meier y col., 1994).

En los siguientes puntos se analiza el efecto de las variables temperatura, concentración de catalizador y concentración de agua en el medio, en la velocidad de las reacciones de condensación de impurezas y de autocondensación de ciclohexanona, discriminando las ecuaciones cinéticas correspondientes.

#### 5.1.1.1. Cinética de autocondensación de ciclohexanona.

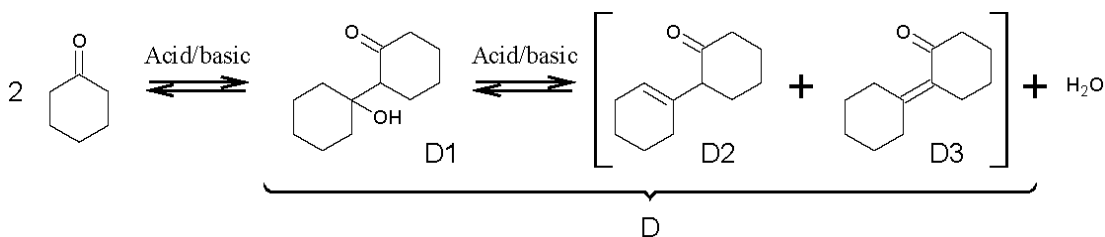
La autocondensación de ciclohexanona es la reacción secundaria que más afecta a la pérdida de materia prima en el proceso de purificación de ciclohexanona.

El estudio de la condensación de ciclohexanona se llevó a cabo en fase líquida en las instalaciones esquematizadas en la Figuras 4.1 y 4.2. En todos los experimentos se partió de 100 g de ciclohexanona pura ( $C_{ONE,0} = 10190 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Las concentraciones de catalizador usadas fueron 1.6, 12.5 y 30  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . La temperatura de operación se varió entre 127, 138 y 149 °C. Se comprobó que la reacción no tenía lugar a temperaturas inferiores de 100 °C y ausencia de catalizador. Se realizaron dos grupos de experimentos, en función de la presión de operación:

**Experimentos a vacío:** favorecen la eliminación de agua del medio de reacción por lo que el equilibrio no se alcanzó en estas condiciones experimentales.

**Experimentos a presión:** se consigue que el agua está disuelta en el medio consiguiéndose llegar a las condiciones de equilibrio.

En la Figura 5.4, se resumen los productos identificados en las muestras de reacción cuando se usa NaOH como catalizador: los dos dímeros (D), 2-(1-ciclohexenil) ciclohexanona (D2) y 2-ciclohexilideneciclohexanona (D3), pasando por un intermedio de reacción hidratado 1-hidroxi-1,1-bi(ciclohexil)-2-ona (D1).



**Figura 5.4:** Reacción aldólica de autocondensación de ciclohexanona con un catalizador ácido o básico.

Además de los dímeros, se identificaron compuestos formados por más de dos anillos de ciclohexanona como los trimeros, identificados como (2,6-di(1-ciclohexenil) ciclohexanona (T1) y 2,6-diciclohexilideneciclohexanona (T2) y tetrámeros, cuya respuesta se asigna al dodecahidrotrifenileno (F1).



La distribución de productos generados a cada tiempo de reacción se estudia con la relación de D2 y D3 obtenida, mediante la selectividad definida en la Ecuación 5.1. También, se estudia la selectividad al intermedio D1 en relación a la suma de los dímeros D2 y D3 (Ecuación 5.2). La evolución con el tiempo de ambas selectividades se representan en las Figuras 5.5 y 5.6 respectivamente.

$$S_1 = \frac{C_{D2}}{C_{D3}} \quad (5.1)$$

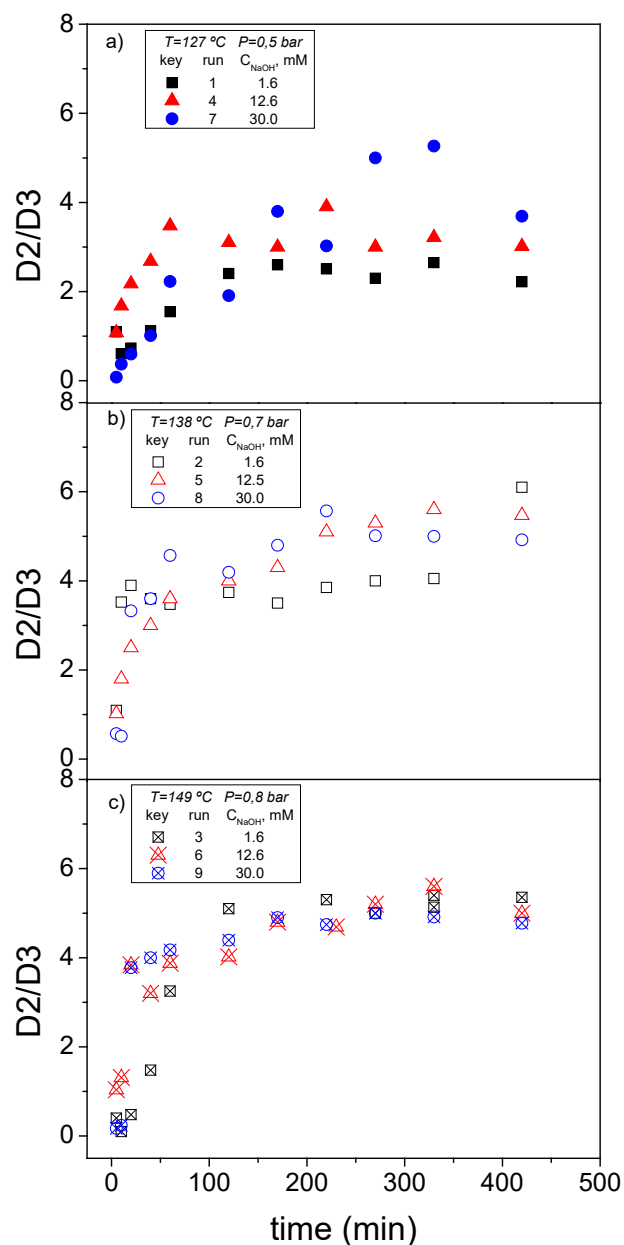
$$S_2 = \frac{C_{D1}}{C_{D2+D3}} \quad (5.2)$$

donde las concentraciones  $C_j$  se expresan en  $mmol \cdot kg^{-1}$ .

Como puede verse en la Figura 5.5, la reacción de condensación es selectiva a la formación de 2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona (D2), coincidiendo con lo descrito en la literatura (Trakhanov y col., 2003). La selectividad  $S_1$  tiende rápidamente a un valor cercano a 5, independientemente de la temperatura y de la concentración de catalizador, lo que sugiere que ambas variables no afectan al ratio de dímeros formados.

La Figura 5.6 muestra la selectividad  $S_2$  con el tiempo. Todos los perfiles presentan tendencias similares: la concentración de D1 disminuye como consecuencia de su evolución a D2 y D3, confirmando su papel como intermedio de reacción en un esquema de reacciones en serie. La selectividad  $S_2$  disminuye con el tiempo, llegando rápidamente a valores inferiores a la unidad, debido a que la concentración de D1 sólo es representativa en tiempo cortos de reacción.

Los compuestos de condensación formados por tres (T1+T2) y cuatro (F1+F2) anillos se producen en concentraciones inferiores al 5 % de la suma de dímeros. Como ejemplo, el dodecahidrotrifenileno (F1) sólo alcanza concentraciones de  $50 mg \cdot kg^{-1}$  en las condiciones más altas de temperatura y concentración de catalizador ( $149^\circ C$  y  $30 mg \cdot kg^{-1}$ ) y 400 min de reacción. Por ello, la formación de condensaciones de más de dos anillos no se ha tenido en cuenta en el modelo cinético.



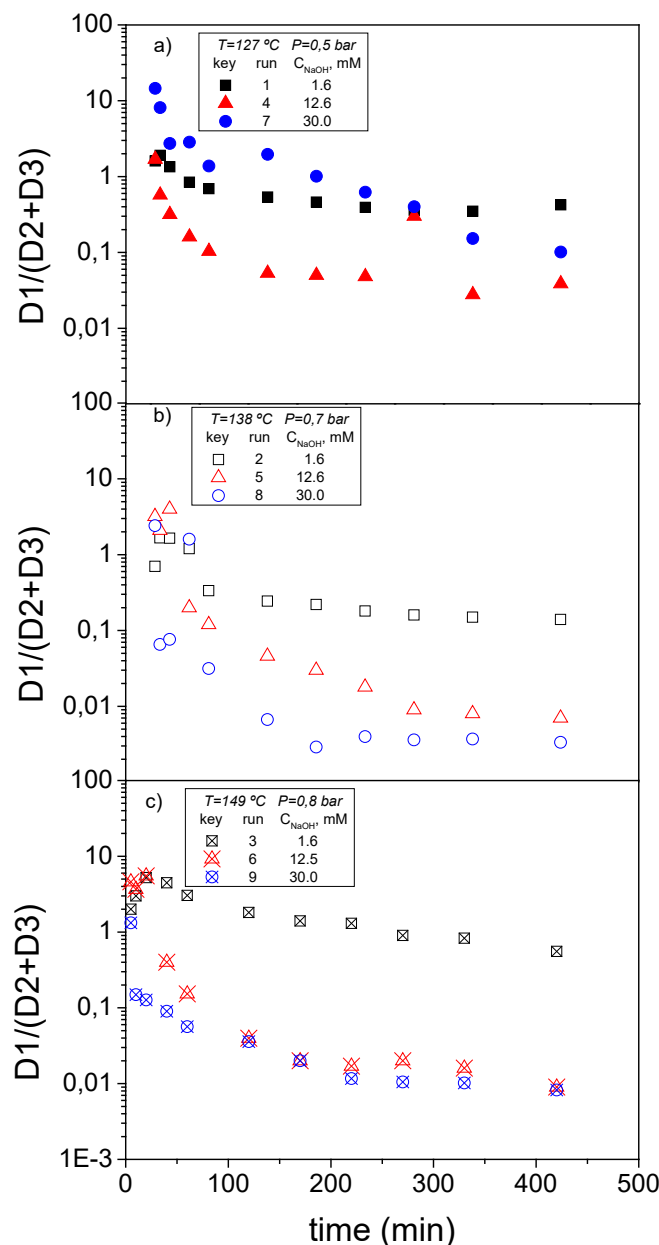
**Figura 5.5:** Selectividad de D2 a D3 frente al tiempo de reacción calculadas con la Ecuación 5.1: a) 127 °C b) 138 °C y c) T=149°C.

Además, los dímeros D1, D2 y D3, se han agrupado en una especie D que se define como la suma de dímeros.

$$D = D1 + D2 + D3 \quad (5.3)$$

Los perfiles de concentración de dímeros ( $C_D$ ) con el tiempo obtenidos con eli-

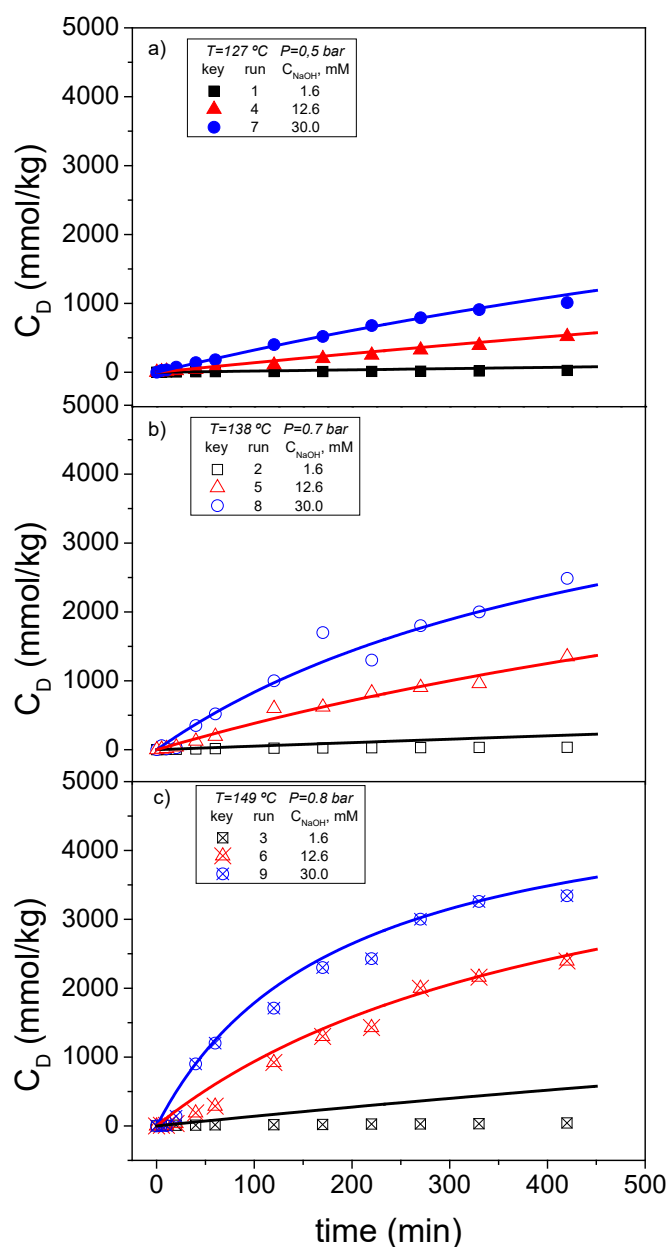
minación del agua formada por destilación (operación a vacío), se representan en la Figura 5.7. Se ha variado la temperatura y la concentración de catalizador.



**Figura 5.6:** Selectividad de D1 a la suma D2 + D3 frente al tiempo de reacción calculadas con la Ecuación 5.2. a) 127 °C b) 138 °C y c) T=149°C.

Como puede verse, el incremento de ambas variables supone un aumento en el rendimiento a dímeros formados. También se observa que no se alcanza un máximo en la concentración de D, debido a que la formación de trímeros y tetrámeros es despreciable en las condiciones estudiadas.

La máxima conversión de ciclohexanona alcanzada es 0.8 a 440 min de reacción bajo las condiciones más severas de temperatura y concentración de catalizador (149 °C y  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).



**Figura 5.7:** Influencia de la temperatura y la concentración de catalizador en la concentración de dímeros (D) producidos en la reacción de autocondensación de ciclohexanona. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo cinético de la Ecuación 5.13.

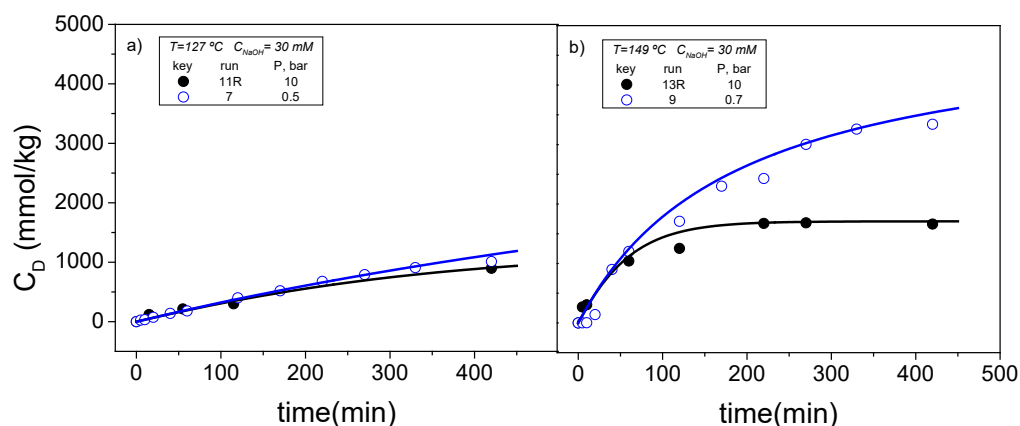
Como se ha comentado, dada la alta concentración de ciclohexanona en el medio y el carácter reversible del mecanismo de condensación explicado, es necesario estudiar el efecto del agua en el medio de reacción. Para ello se compararon los expe-

rimentos llevados a cabo a las mismas condiciones de temperatura y concentración de catalizador, uno de los cuales se llevó a cabo a vacío con eliminación de agua, mientras que el otro se realizó a presión para asegurar que el agua formada permaneciera disuelta en la fase líquida. Los resultados obtenidos en los experimentos 7 y 11R y 9 y 13 (véase Tabla SI-2 del Artículo 1) se comparan en la Figura 5.8.

Cómo se ha comentado, el incremento de temperatura desde 127 a 149 °C, empleando la misma concentración de catalizador, supone el aumento de la cantidad de dímeros formados, y como consecuencia del agua generada, siendo ésta menor cuanto menor es la temperatura (la cantidad de D1 puede considerarse despreciable en estos experimentos).

Como puede verse en la Figura 5.8, las diferencias observadas entre los resultados obtenidos en los experimentos 7 y 11R, a baja temperatura, no son importantes debido a la baja cantidad de agua formada (la máxima conversión de ciclohexanona obtenida fue 0.2 a 440 min). Por el contrario, la concentración de dímeros formados en el experimento 13R (donde no se eliminó el agua generada) fue notablemente más baja que en el experimento 9.

Además, se alcanzó una asíntota de concentración, lo que sugiere que la presencia de agua afecta en gran medida a la reversibilidad de la reacción de autocondensación de ciclohexanona, por lo que la reacción inversa debe ser tenida en cuenta en el modelo cinético.



**Figura 5.8:** Influencia de la presencia de agua en el medio de reacción, en la concentración de dímeros (D) producidos en la reacción de autocondensación de ciclohexanona. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo cinético de la Ecuación 5.13.

La constante de equilibrio se calculó experimentalmente con los resultados obtenidos en los experimentos 10 a 14 de la Tabla SI-2 del artículo 1. Al cabo de un tiempo (300 min) se alcanzaron concentraciones constantes de los compuestos indicando que se había llegado a las condiciones de equilibrio. En la Tabla 5.1, se recogen los resultados de conversión de ciclohexanona obtenidas experimentalmente. La constante de equilibrio se calcula mediante la Ecuación 5.4.

$$K_{eq} = \frac{\gamma_D x_D \cdot \gamma_{H_2O} x_{H_2O}}{(\gamma_{ONE} x_{ONE})^2} \approx \frac{C_{D,eq} \cdot C_{H_2O,eq}}{C_{ONE,eq}^2} \approx \frac{X_{ONE,eq}^2}{4(1 - X_{ONE,eq})^2} \quad (5.4)$$

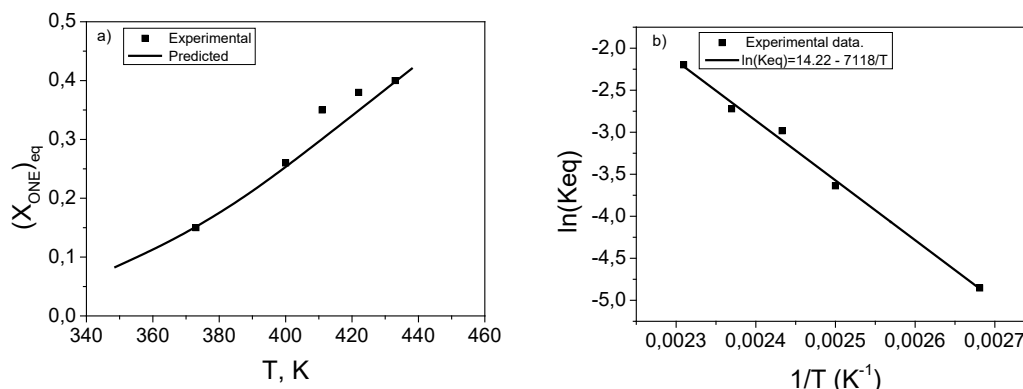
La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura se calcula por ajuste lineal a la ecuación de van't Hoff linealizada (Ecuación 5.5).

$$\ln(K_{eq}) = \ln(k_{eq}^0) - \left( \frac{\Delta H_r^0}{RT} \right) \quad (5.5)$$

La conversión experimental de ciclohexanona en el equilibrio frente a la temperatura se representa en la Figura 5.9a, mientras que en la Figura 5.9b se representa el logaritmo de la constante de equilibrio calculada con la Ecuación 5.5 frente a  $1/T$ . Los resultados muestran una dependencia lineal siendo la pendiente y la ordenada en el origen  $\Delta H_r^0$  y  $k_{eq}^0$ , respectivamente, valores que se recogen también en la Tabla 5.1. Como puede observarse la constante de equilibrio aumenta con la temperatura de acuerdo a la literatura (Aragon y col., 1994).

**Tabla 5.1:** Conversiones de equilibrio de ciclohexanona obtenidas experimentalmente cuando se parte de ciclohexanona pura ( $C_{ONE,0} = 10190 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) y variables de la Ecuación 5.5.

$T, ^\circ\text{C}$	$K_{eq} \cdot 10^2$	$(X_{ONE})_{eq}$
100	0.78	0.15
127	2.63	0.26
138	5.06	0.35
149	6.58	0.38
160	11.1	0.40
$k_{eq}^0$		$1.50 \cdot 10^6$
$\Delta H_r^0 / R$		7118



**Figura 5.9:** Ajuste de la conversión de equilibrio de ciclohexanona en la reacción de autocondensación frente a la temperatura. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los valores del ajuste con la Ecuación 5.4.

Con los resultados experimentales, se propuso un modelo cinético agrupando los dímeros como D, y considerando que la generación de compuestos de tres y cuatro anillos puede considerarse despreciable. La reacción de autocondensación de ciclohexanona puede expresarse con la siguiente reacción simplificada:



Considerando ésta como una reacción elemental, la autocondensación de ciclohexanona con hidróxido sódico como catalizador homogéneo tendrá la siguiente ecuación cinética:

$$r_1 = k_1 \cdot \left( C_{ONE}^2 - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (5.7)$$

donde  $C_j$  es la concentración de las especies en  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  con  $j = ONE, D$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $k_1$  es la constante cinética aparente que incluye la influencia de la concentración de catalizador, para la reacción, y se puede expresar de manera general para la reacción  $i$  con la Ecuación 5.8.

$$k = k_{c,i} \cdot C_{\text{NaOH}}^n \quad (5.8)$$

La constante cinética se expresa mediante la ecuación de Arrhenius, función del coeficiente preexponencial ( $k_{0,i}$ ) y la energía de activación ( $E_{a,i}$ ).

$$k_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (5.9)$$

El balance de materia del dímero en un reactor discontinuo bien agitado corresponde a:

$$\frac{dC_D}{dt} = R_D = r_1 = k_1 \cdot \left( C_{ONE}^2 - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (5.10)$$

siendo  $R_D$  la velocidad de producción de D ( $mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ ), que se puede asumir igual a la velocidad de reacción  $r_1$ . Además, la concentración de  $C_{ONE}$  y  $C_D$  están relacionadas por estequiometría:

$$C_{ONE} = C_{ONE,0} - 2 \cdot C_D \quad (5.11)$$

siendo  $C_{ONE,0}$  la concentración inicial de ciclohexanona. Las medidas experimentales de concentración de ONE y las calculadas con la Ecuación 5.11 fueron muy similares. De este modo, la concentración de dímero puede calcularse integrando la ecuación 5.10:

$$C_D = \int_{C_D}^{C_{D,0}} r_1 dt \quad (5.12)$$

Los datos experimentales  $C_D$  frente a tiempo se ajustaron a la de la Ecuación 5.12, teniendo en cuenta la Ecuación 5.10, mediante una regresión no lineal (algoritmo Marquadt) acoplada con el algoritmo de Runge-Kutta. La energía de activación y el factor preexponencial obtenidos en el ajuste, así como el valor de la suma de residuos al cuadrado y el error en los parámetros, se resumen en la Tabla 5.2.



**Tabla 5.2:** Valor de los parámetros cinéticos de las Ecuaciones 5.10 y 5.12 estimados por ajuste de los valores experimentales de  $C_D$  frente al tiempo.

Parámetro	Valor	Error
$E_a/R$	15944	15.83
$k_0, \text{kg}^2 \cdot \text{mmol}_{\text{NaOH}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$	$2.06 \cdot 10^8$	$5.88 \cdot 10^6$
n	1.00	0.01
$SQR, \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1.47 \cdot 10^7$	

Teniendo en cuenta los valores de la Tabla 5.2, la ecuación 5.7, puede expresarse como:

$$r_1 = \left[ 1.56 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-15944}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \right] \cdot \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_D \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{1.50 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-7118}{T}\right)} \right) \quad (5.13)$$

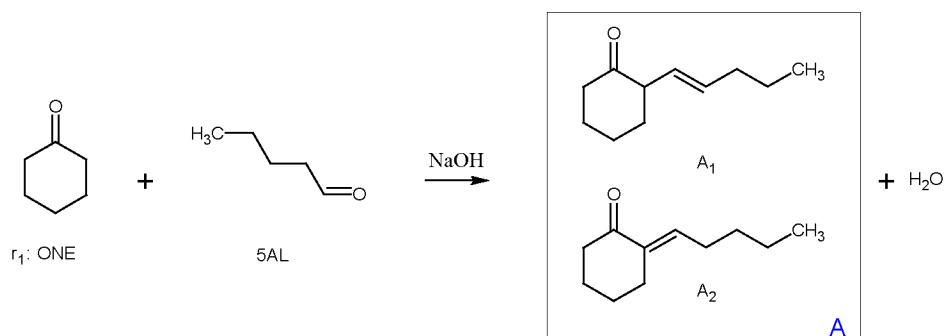
Los valores de  $C_D$  estimados con el modelo cinético de la Ecuación 5.13 se representan como líneas en las Figuras 5.7 y 5.8. Se puede observar que los valores simulados son similares a los que se obtuvieron experimentalmente.

#### 5.1.1.2. Cinética de eliminación de impurezas.

Estas reacciones se llevaron a cabo en el reactor a presión de la Figura 4.2, operando en discontinuo y con agitación. La temperatura de reacción se controló con un PID (BTC-3000 Berghof) lo que permitió la obtención de datos cinéticos en rampa de temperatura (no isotermos). La mezcla inicial se cargó al reactor y se tomaron muestras a diferentes tiempos teniendo así, datos de concentración y temperatura a cada tiempo de reacción. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2.

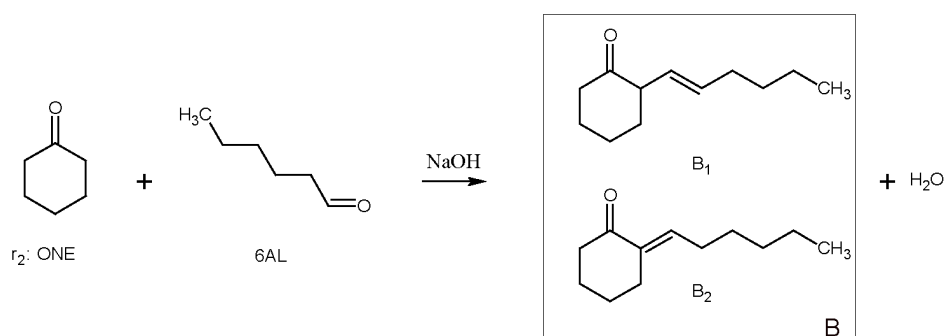
Mediante el análisis de las muestras de reacción por GC/MS, se identifican los siguientes productos de reacción:

- 2-(1-pentenil)-ciclohexanone (A1) y 2-pentilidene-ciclohexanone (A2), provenientes de la condensación aldólica entre la ciclohexanona y el pentanal, tal y como se muestra en la Figura 5.10. Los isómeros A1 y A2 se cuantifican juntos como A.



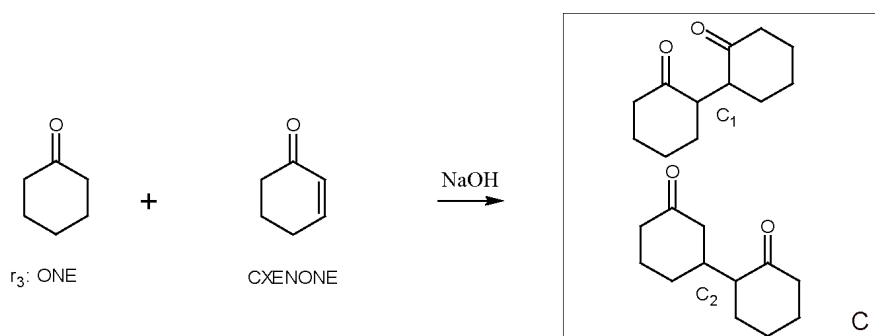
**Figura 5.10:** Esquema de reacción de condensación aldólica del pentanal (5AL) con la ciclohexanona (ONE) por efecto de la NaOH como catalizador.

- 2-(1-hexen-1-il)-ciclohexanone (B1) y 2-hexilidene-ciclohexanone (B2), que se producen en la condensación aldólica entre el hexanal y la ciclohexanona, siguiendo la reacción representada en la Figura 5.11. Los isómeros B1 y B2 se cuantifican juntos como B.



**Figura 5.11:** Esquema de reacción de condensación aldólica del hexanal (6AL) con la ciclohexanona (ONE) por efecto de la NaOH como catalizador.

- 1'-biciclohexil-2,3'-dione (C1) y 1,1'-biciclohexil-2,2'-dione (C2). La reacción entre la 2-ciclohexen-1-one (CXENONE) y la ciclohexanona tiene lugar por condensación de Michael que no produce deshidratación de la molécula resultante (Reingold y col., 2006), tal y como se esquematiza en la Figura 5.12. Los isómeros C1 y C2 se cuantifican agrupados como C.



**Figura 5.12:** Esquema de reacción de condensación de Michael del 2-ciclohexen-1-ona (CXENONE) con la ciclohexanona (ONE) por efecto de la NaOH como catalizador.

La reacción de condensación que genera los isómeros A y B, produce agua, mientras que la reacción entre la ciclohexanona y la 2-ciclohexen-1-ona, que produce los isómeros agrupados como C, es una condensación sin pérdida de agua. Todos los productos de condensación formados tienen mayor punto de ebullición que la ciclohexanona lo que facilita su eliminación por destilación.

La conversión de impureza  $j$  se define con la Ecuación 5.14.

$$X_j = \frac{W_{j,0} - W_j}{W_{j,0}} \quad (5.14)$$

donde  $W_j$  es la concentración másica del compuesto  $j$ , ( $j = 5AL, 6AL, CXENONE, ONE$ ) y  $W_{j,0}$  es la concentración inicial.

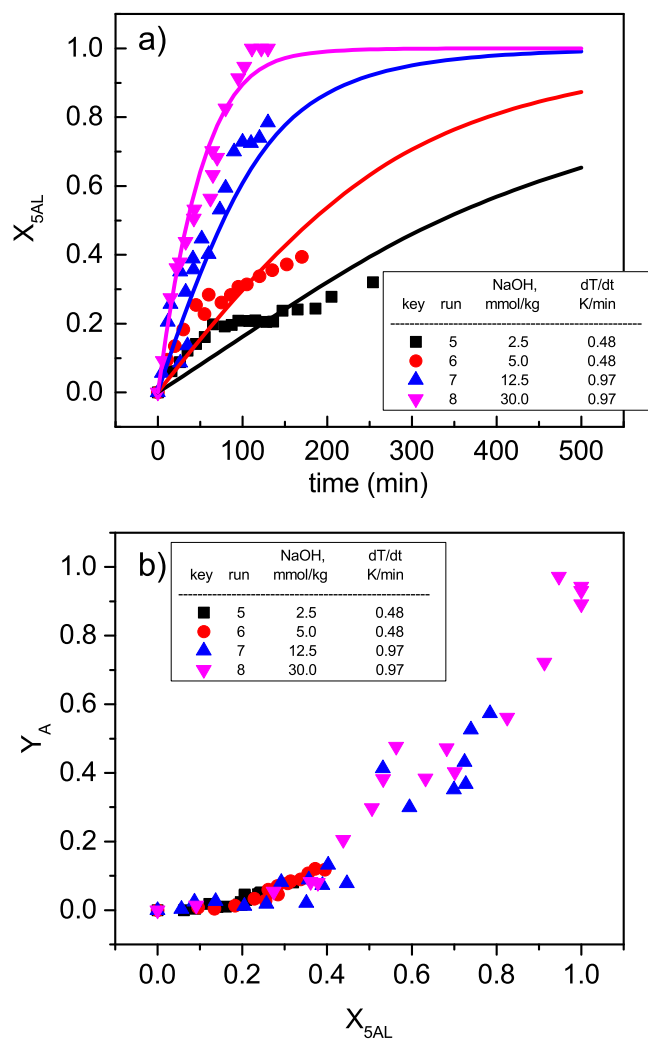
El rendimiento  $Y_j$  se define como:

$$Y_j = \frac{C_j}{C_{k,0}} \quad (5.15)$$

donde  $j$  corresponde a las especies agrupadas ( $j = A, B$  ó  $C$ ) y  $k$  a los aldehídos o cetonas que los originan ( $k = 5AL, 6AL, CXENONE$ ). Siendo  $C_j$  la concentración molar en  $y$  y el subíndice 0 corresponde a las condiciones iniciales.

La influencia de la temperatura y concentración de catalizador en la conversión de impurezas y en el rendimiento de los productos de condensación se representa en las

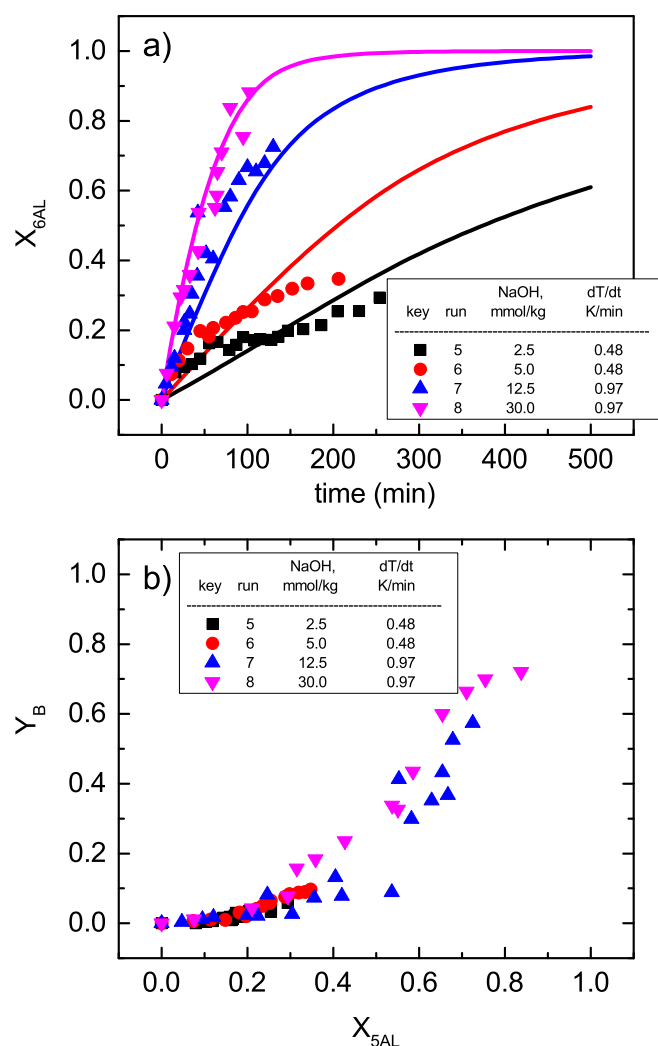
Figuras 5.13(a), 5.14(a) y 5.15(a). En las Figuras 5.13(b), 5.14(b), y 5.15(b), se muestran los valores de rendimiento de los productos de condensación generados frente a la conversión de la impureza precursora de los mismos.



**Figura 5.13:** Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador: a) Conversión de pentanal frente al tiempo de reacción a diferentes rampas de temperatura. b) Rendimiento de la suma de isómeros A frente a la conversión de impureza. Los símbolos representan los datos experimentales. Las líneas representan los valores simulados con las Ecuaciones 5.27 a 5.29. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2.

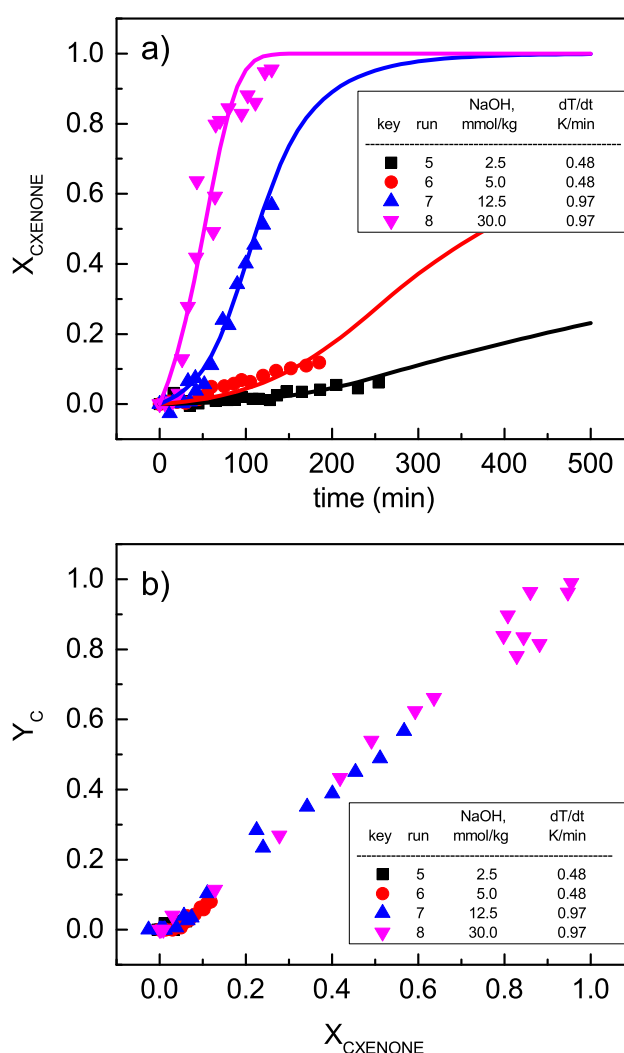
Analizando las Figuras 5.13(a), 5.14(a) y 5.15(a), se concluye que la conversión de impureza frente al tiempo aumenta a medida que lo hace la concentración de catalizador. Las reacciones en las que se utiliza la misma concentración de catalizador (4 y 7, con  $12.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) presentan mayor conversión de impureza al aumentar la

velocidad de calentamiento, es decir al aumentar la temperatura. En las Figuras 5.13(b) y 5.14(b) se observa que a tiempos cortos de reacción, la producción de especies de condensación con pérdida de agua es menor que la conversión de aldehído, esto se explica si el mecanismo de reacción transcurre por vía de un intermedio, que puede ser un compuesto hidratado (tal y como se muestra en el mecanismo de la Figura 5.2) precursor de los compuestos A y B. Esta formación de aducto corresponde al mecanismo de condensación aldólica.

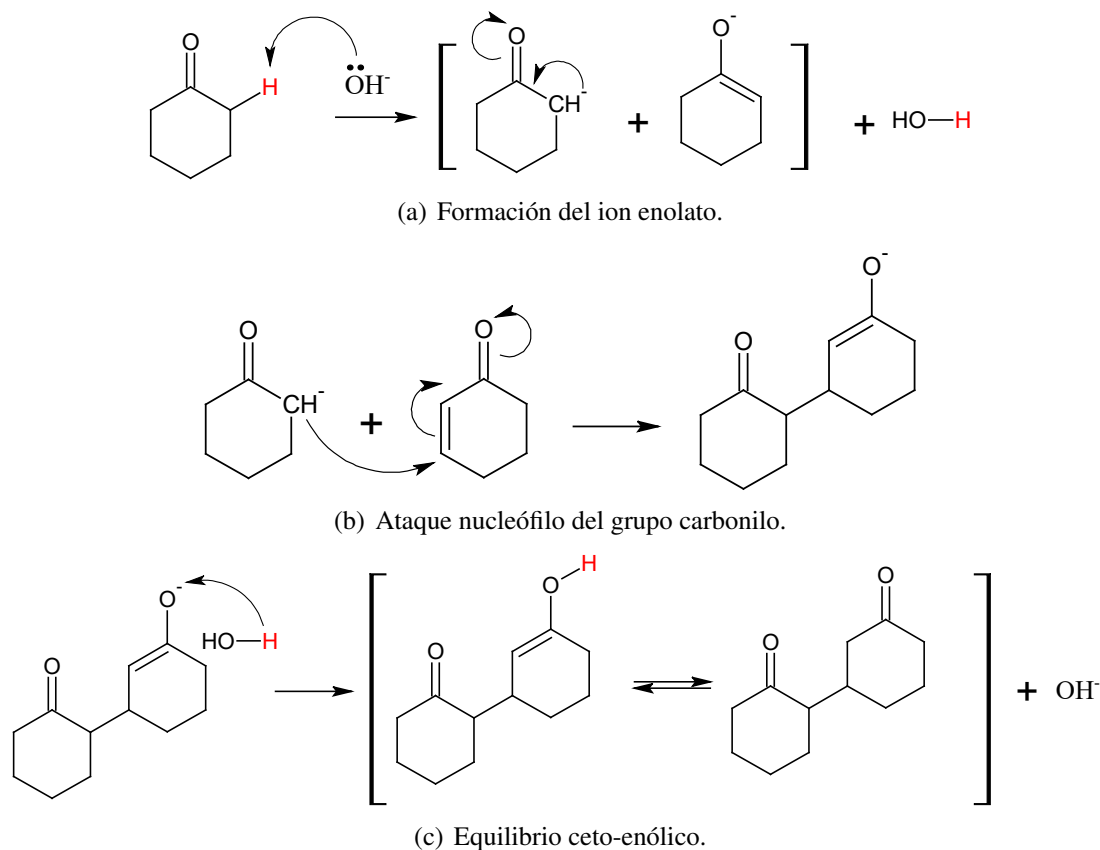


**Figura 5.14:** Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador: a) Conversión de hexanal frente al tiempo de reacción a diferentes rampas de temperatura. b) Rendimiento de la suma de isómeros B frente a la conversión de impureza. Los símbolos representan los datos experimentales. Las líneas representan los valores simulados con las Ecuaciones 5.27 a 5.29. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2.

Los resultados obtenidos para la reacción de condensación de la cetona insaturada describen un comportamiento diferente. La 2-ciclohexen-1-ona presenta conversiones iguales a la producción de compuesto de condensación ( $X_i = Y_j$ , en la Figura 5.15(b)). Esto supone que no se forma un aducto hidratado capaz de dar una deshidratación posterior y agua como subproducto. En lugar de una condensación aldólica la 2-ciclohexen-1-ona reacciona con la ciclohexanona por el mecanismo de adición de Michel, tal y como se muestra en el mecanismo de la Figura 5.16 (Reingold y col., 2006; Cámara, 2010).

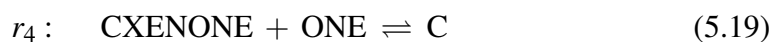
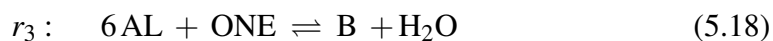
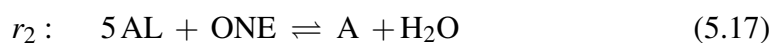


**Figura 5.15:** Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador: a) Conversión de 2-ciclohexen-1-ona frente al tiempo de reacción a diferentes rampas de temperatura. b) Rendimiento de la suma de isómeros C frente a la conversión de impureza. Los símbolos representan los datos experimentales. Las líneas representan los valores simulados con las Ecuaciones 5.27 a 5.29. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2.

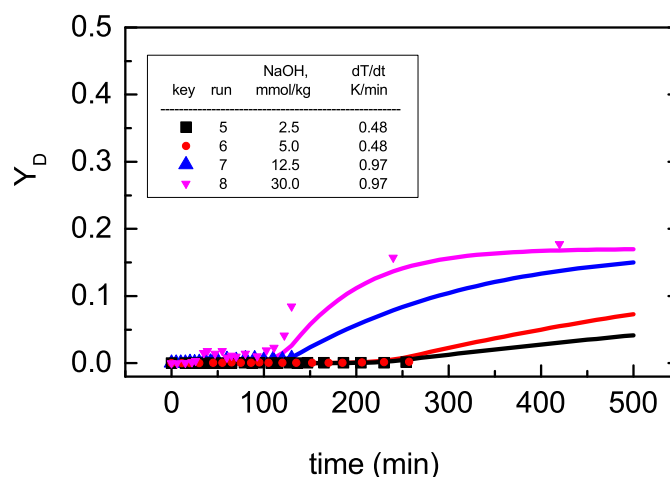


**Figura 5.16:** Mecanismo de reacción de adición de Michael entre la ciclohexanona y la 2-ciclohexen-1-ona por la acción de un catalizador básico.

Con los datos experimentales obtenidos en el Artículo 2 se propuso un esquema de reacciones independientes para la condensación del pentanal ( $r_2$ ), hexanal, ( $r_3$ ), y 2-ciclohexen-1-ona ( $r_4$ ) con ciclohexanona, catalizadas por hidróxido sódico, que también integra la autocondensación de ciclohexanona obtenida previamente ( $r_1$ ). Los isómeros de condensación se agrupan como A, B, C y D.



En la Figura 5.17, se representa la generación de D por autocondensación de ciclohexanona, donde los símbolos representan los datos experimentales obtenidos en los experimentos 5-8, mientras que las líneas corresponden a los valores simulados con la Ecuación 5.13.



**Figura 5.17:** Rendimiento de generación de dímeros D en las reacciones de eliminación de impurezas. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los valores simulados con el modelo cinético de la Ecuación 5.13. Los experimentos y condiciones se resumen en la Tabla SI-1 del Artículo 2.

Como puede verse en la Figura 5.17, a tiempos cortos de reacción la generación de D es pequeña, mientras que se obtienen conversiones totales de impurezas (Figuras 5.13(a), 5.14(a) y 5.15(a)). Por lo tanto, en el intervalo de tiempo para el que se obtiene una conversión total de impurezas se puede suponer que la concentración de agua es pequeña y asumir cinéticas irreversibles para  $r_2$ ,  $r_3$  y  $r_4$ .

$$r_2 = k_2 \cdot (C_{ONE} \cdot C_{5AL}) \quad (5.20)$$

$$r_3 = k_3 \cdot (C_{ONE} \cdot C_{6AL}) \quad (5.21)$$

$$r_4 = k_4 \cdot (C_{ONE} \cdot C_{CXENONE}) \quad (5.22)$$

las concentraciones de los compuestos  $C_j$  se expresan en  $mmol \cdot kg^{-1}$ , siendo  $k_i$  las constantes cinéticas aparentes de cada reacción  $i$ , que se pueden expresar mediante la Ecuación 5.8 en función de la concentración de catalizador y de la temperatura



mediante la Ecuación 5.9.

El balance de materia de la impureza  $j$  ( $j = 5AL, 6AL, CXENONE$ ) en un reactor discontinuo agitado se plantea a continuación:

$$C_{5AL} = \int_{C_{5AL,0}}^{C_{5AL}} -R_{5AL} \cdot dt = \int_{C_{5AL,0}}^{C_{5AL}} -r_2 \cdot dt \quad (5.23)$$

$$C_{6AL} = \int_{C_{6AL,0}}^{C_{6AL}} -R_{6AL} \cdot dt = \int_{C_{6AL,0}}^{C_{6AL}} -r_3 \cdot dt \quad (5.24)$$

$$C_{CXENONE} = \int_{C_{CXENONE,0}}^{C_{CXENONE}} -R_{CXENONE} \cdot dt = \int_{C_{CXENONE,0}}^{C_{CXENONE}} -r_4 \cdot dt \quad (5.25)$$

siendo  $R_{5AL}$ ,  $R_{6AL}$  y  $R_{CXENONE}$  las velocidades de producción de las impurezas en  $mmol \cdot kg^{-1} min^{-1}$ .

La concentración de ciclohexanona se calcula con las Ecuaciones 5.7, y 5.13. Y la concentración de agua se puede calcular por estequiometría:

$$\begin{aligned} C_{H_2O} = & -\frac{1}{2} (C_{5AL} - C_{5AL,0}) - \frac{1}{2} (C_{6AL} - C_{6AL,0}) + \\ & + \frac{1}{2} (C_{CXENONE} - C_{CXENONE,0}) - \frac{1}{2} (C_{ONE} - C_{ONE,0}) \end{aligned} \quad (5.26)$$

Los datos experimentales del Artículo 2 se ajustan a las ecuaciones 5.23 a 5.25, teniendo en cuenta las Ecuaciones 5.20, 5.21 y 5.22. La concentración de dímero y de ciclohexanona con el tiempo se predicen con el modelo cinético de la Ecuación 5.13. El ajuste se realiza mediante regresión no lineal empleando Runge-Kutta para la resolución de las ecuaciones diferenciales. La función objetivo es la minimización de la función de errores al cuadrado. Los parámetros obtenidos y sus intervalos de confianza se muestran en la Tabla 5.3. El modelo cinético propuesto se resume en las Ecuacio-

nes 5.27 a 5.29.

$$r_2 = 2.52 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-417}{T}\right) \cdot C_{NaOH} \cdot (C_{ONE} \cdot C_{5AL}) \quad (5.27)$$

$$r_3 = 2.62 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-480}{T}\right) \cdot C_{NaOH} \cdot (C_{ONE} \cdot C_{6AL}) \quad (5.28)$$

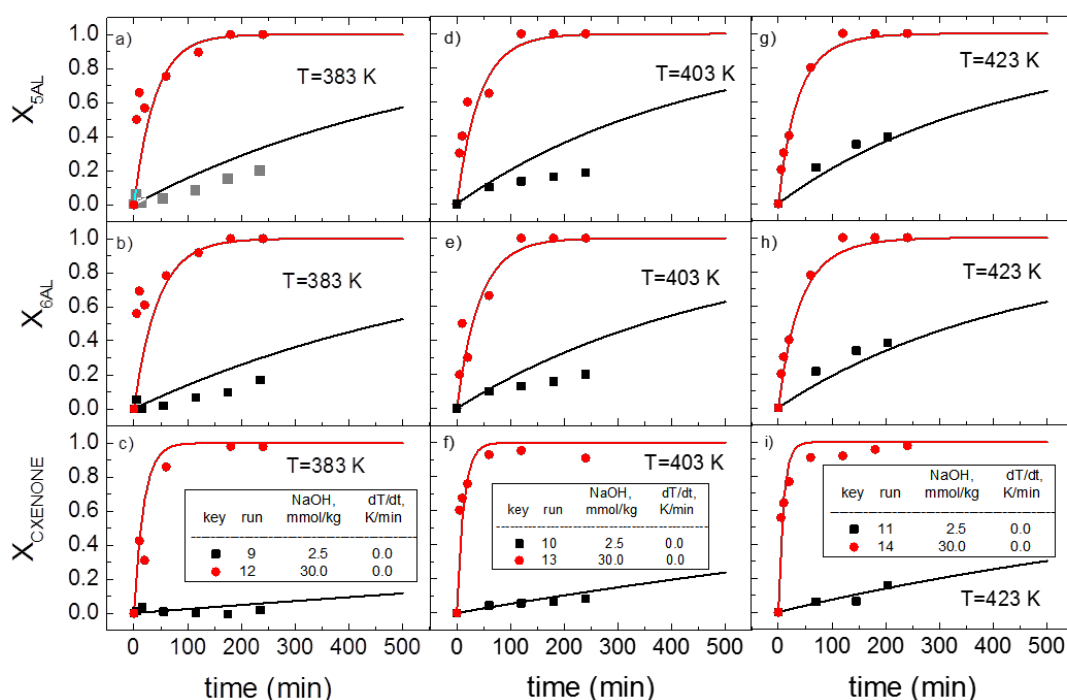
$$r_4 = 1.23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-2914}{T}\right) \cdot C_{NaOH}^2 \cdot (C_{ONE} \cdot C_{CXENONE}) \quad (5.29)$$

**Tabla 5.3:** Parámetros cinéticos de las Ecuaciones 5.20 a 5.22 para la condensación de pentanal (2), hexanal (3) y 2-ciclohexen-1-ona (4) con ciclohexanona catalizada con NaOH (experimentos en la Tabla SI-1 del artículo 2).

Parámetros	Valores	Intervalo de confianza
$Ea_2/R, K$	417	16
$k_{2,0}, kg^2 \cdot mmol_{NaOH}^{-1} \cdot min^{-1} \cdot mmol^{-1}$	$2.52 \cdot 10^{-7}$	$1.35 \cdot 10^{-8}$
$n_2$	0.98	0.11
$Ea_3/R, K$	480	16
$k_{3,0}, kg^2 \cdot mmol_{NaOH}^{-1} \cdot min^{-1} \cdot mmol^{-1}$	$2.62 \cdot 10^{-7}$	$1.38 \cdot 10^{-8}$
$n_3$	1.03	0.07
$Ea_4/R, K$	2914	22
$k_{4,0}, kg^3 \cdot mmol_{NaOH}^{-2} \cdot min^{-1} \cdot mmol^{-1}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$7.36 \cdot 10^{-7}$
$n_4$	1.97	0.12
$SQR, (mmol \cdot kg^{-1})^2$		5.2

Los valores de conversión de pentanal, hexanal, y 2-ciclohexen-1-ona que predicen las Ecuaciones 5.27 a 5.29 se representan en las Figuras 5.13a, 5.14a y 5.15a como líneas. Como puede verse se consigue un buen ajuste entre los datos simulados y experimentales.

Se realizaron una serie de experimentos en condiciones isoterma, tal y como se detalla en el Artículo 2. Los valores experimentales y simulados por las Ecuaciones 5.27 a 5.29 se muestran en la Figura 5.18. Se observa un ajuste adecuado entre los valores experimentales y simulados.



**Figura 5.18:** Validación del modelo cinético, propuesto en las Ecuaciones 5.27 a 5.29, de eliminación de impurezas con NaOH en isoterma. Los experimentos realizados se detallan en la Tabla SI-1 del Artículo 2.

### 5.1.2. Condensación aldólica en medio ácido.

La condensación de 2-ciclohexen-1-ona sigue el mecanismo de adición Michael, que supone el ataque nucleófilo del grupo carbonilo por el ion enolato. Este ion se forma por el ataque del catalizador básico a la ciclohexanona. Por ello parece menos probable que la eliminación de esta impureza se vea favorecida por el uso de un catalizador ácido. Sin embargo, la empresa Invista patentó en 2007 un proceso que propone la reducción de 2-ciclohexen-1-ona, mediante la adicionando de 3000 mg/kg de bisulfito sódico en ciclohexanona (no se indica adición de agua) a 95°C durante 30 minutos, obteniéndose una conversión de 2-ciclohexenona de aproximadamente 0.8. Esta patente también empleaba ácido sulfuroso, pero no indicaba condiciones (Fodor, 2007). Por este motivo, en este trabajo se probaron catalizadores ácidos en la condensación de la 2-ciclohexen-1-ona, analizando como reacción secundaria la autocondensación de ciclohexanona.

A continuación se resumen los resultados obtenidos en la autocondensación de ciclohexanona y la condensación de impurezas con catalizador de carácter ácido.

#### 5.1.2.1. Condensación aldólica de ciclohexanona con catalizador ácido.

En este estudio se emplearon catalizadores homogéneos (ácido sulfuroso, ácido oxálico (C2) y bisulfito sódico) y un catalizador heterogéneo de carácter ácido (Amberlita 15). La principal ventaja de los catalizadores heterogéneos es su facilidad de separación pero deben ser estables durante el tiempo de reacción.

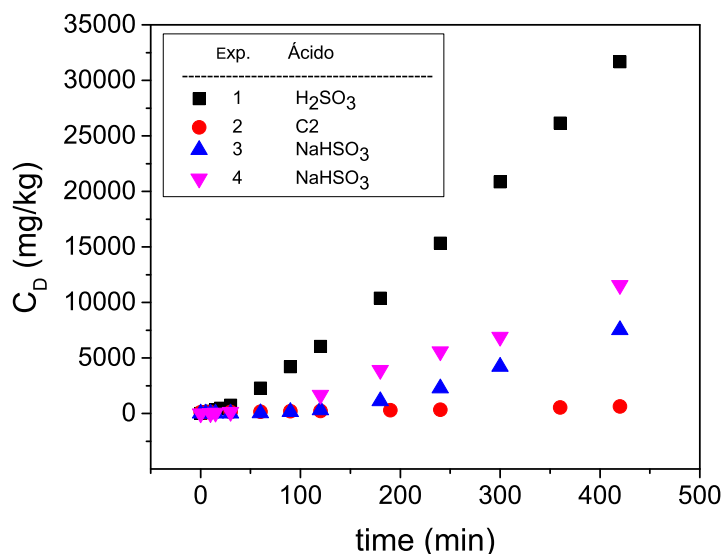
En la Tabla 5.4 se resumen las condiciones de los experimentos realizados con adición de ácido. El intervalo de variables en catálisis homogénea se seleccionó teniendo en cuenta la escasa bibliografía sobre el tema (Fodor, 2007). En la catálisis heterogénea ácida se realiza un estudio más detallado dada la existencia de bibliografía previa. Las propiedades del catalizador A15 se resumen en la Tabla 4.2, y con mayor detalle en el Artículo 3.

**Tabla 5.4:** Experimentos realizados para estudiar la condensación de 2-ciclohexen-1-ona en medio ácido.

Run	P <i>bar</i>	T <i>K</i>	Ácido	$C_{cido}$ <i>mg · kg<sup>-1</sup></i>
1	0.5	363	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2000
2	0.5	363	C2	2000
3	0.5	363	NaHSO <sub>3</sub>	800
4	1	368	NaHSO <sub>3</sub>	3000
5	0.5 - 5	363-383	A15	11-66

En la Figura 5.19 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores homogéneos. Se observa que hay una condensación de ciclohexanona importante a temperaturas superiores a 90°C y cuando se emplean ácidos de mayor pKa (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> > NaHSO<sub>3</sub> > C2) o mayores concentraciones de catalizador.

El estudio de la autocondensación de ciclohexanona con el catalizador heterogéneo ácido se publicó en el Artículo 3. Los experimentos realizados con A15 se detallan



**Figura 5.19:** Generación de dímeros por autocondensación de ciclohexanona por catálisis homogénea ácida.

en la Tabla 2 del Artículo 3. De acuerdo con el equipo experimental empleado se pueden clasificar en:

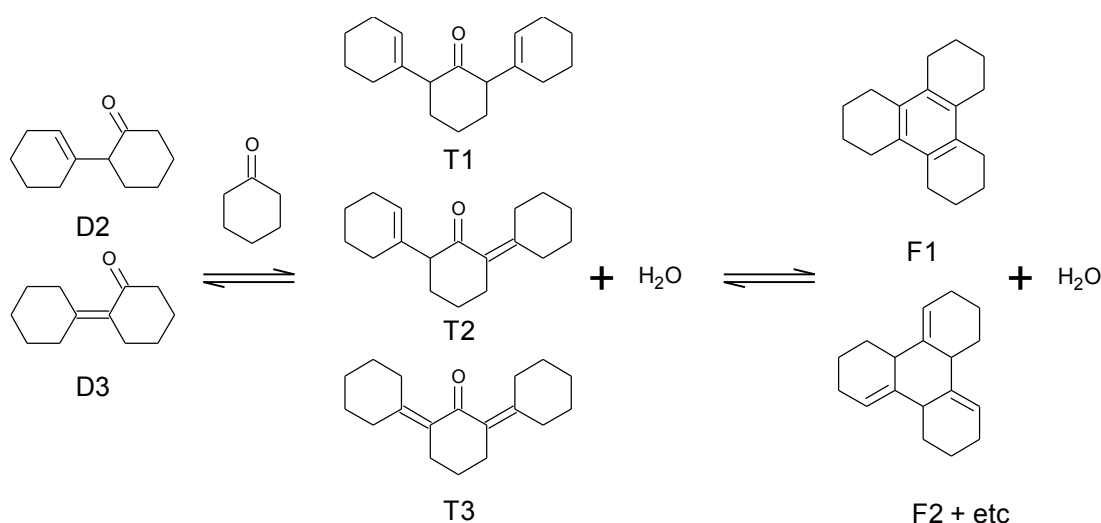
**Experimentos en reactor discontinuo con eliminación del agua formada:** los experimentos 2 a 10 se llevaron a cabo a presiones inferiores a la atmosférica para garantizar la eliminación de agua por destilación, la instalación experimental se mostró en la Figura 4.1.

**Experimentos en reactor discontinuo sin eliminación del agua formada:** la influencia del agua formada en la reversibilidad de la reacción de autocondensación se estudió en los experimentos 11 a 14. Estos se realizaron en la instalación esquematizada en la Figura 4.2, donde se aplicó presión para evitar la pérdida de agua de la fase líquida.

**Experimentos en reactor de lecho fijo (FBR):** la estabilidad del catalizador se estudió durante 250h de time on stream (T.O.S).

Los resultados obtenidos en los experimentos 2 a 10 se muestran en la Figuras 5.21 y 5.22. A altos tiempos de reacción o alta concentración de catalizador se observó la formación de trímeros y tetrámeros de acuerdo con el esquema de reacción de la Figura 5.20. Los compuestos identificados y cuantificados por GC/MS fueron: los

trímeros (2,6-di(1-ciclohexenil)ciclohexanona (T1), 2,6 diciclohexilidenciclohexanona (T2) y 2-(1-ciclohexenil)-6-ciclohexilideneciclohexanona (T3) los compuestos de cuatro anillos o tetrámeros dodecahidrotrifenileno (F1) y trihidroxiperhidrotrifenileno (F2). Se detectaron compuestos de mayor peso molecular, pero en concentraciones despreciables. Los tetrámeros también se produjeron en concentraciones muy bajas (< 2 %) en las condiciones experimentales empleadas.



**Figura 5.20:** Esquema de formación de trímeros y tetrámeros por autocondensaciones sucesivas de ciclohexanona. Fuente: Pleseck (1956).

Para analizar los datos de las Figuras 5.21 y 5.22 se propuso un lumping de especies donde D es la suma de los dímeros producidos (Ec. 5.3), y Ts es la de los trímeros (Ec. 5.30). La suma de ciclohexanona, dímeros y trímeros cierra el balance de materia con un error menor del 2 %.

$$C_T = C_{T1} + C_{T2} + C_{T3} \quad (5.30)$$

Al igual que con lo realizado con el catalizador básico se analizó la influencia de la temperatura, la concentración de catalizador y la concentración de agua en el medio. Para ello se definió la conversión de ciclohexanona y el rendimiento de los productos D y Ts mediante las Ecuaciones 5.31, 5.32 y 5.33, respectivamente.

$$X_{ONE} = \frac{C_{ONE,0} - C_{ONE}}{C_{ONE,0}} \quad (5.31)$$

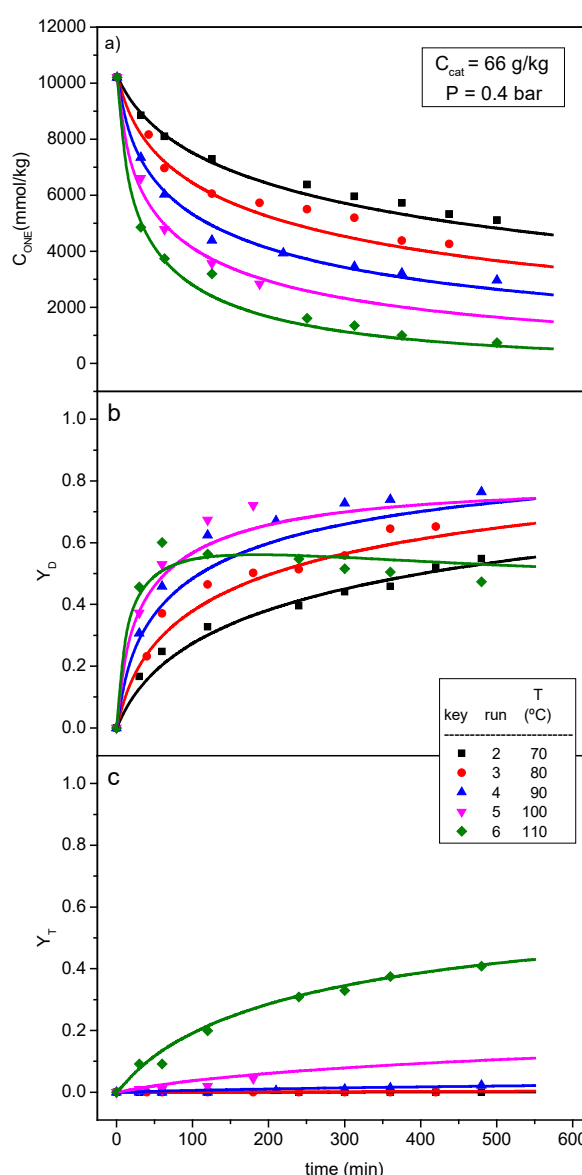
$$Y_D = \frac{2 \cdot C_D}{C_{ONE,0}} \quad (5.32)$$

$$Y_D = \frac{3 \cdot C_{Ts}}{C_{ONE,0}} \quad (5.33)$$

donde todas las concentraciones  $C_j$  están en  $mmol \cdot kg^{-1}$  de fase líquida. Los rendimientos  $Y_j$  expresan la relación entre la concentración de dímeros y trímeros producidos y la cantidad inicial de ciclohexanona.

La influencia de la temperatura en la autocondensación de ciclohexanona se analizó en experimentos en los que se modifica dicha variable en el rango de 70 a 110 °C, y a vacío (0.4 bar), lo que permitió la eliminación del agua formada. La ausencia de agua en el medio de reacción se comprobó por titración Karl-Fisher.

Los resultados obtenidos se representan como símbolos en la Figura 5.21. Se deduce que a mayor temperatura de reacción, mayor es la conversión de ciclohexanona. La misma influencia de la temperatura se observa en la producción de dímeros y trímeros. En el experimento 6 ( $T = 110$  °C y  $66 g_{cat} \cdot kg^{-1}$ ) se observa la aparición de un máximo en la producción de dímeros debido a la generación de trímeros en un mecanismo de reacciones en serie. Para temperaturas inferiores a 100 °C se obtienen concentraciones de trímeros despreciables, tal y como se muestra en la Figura 5.21.

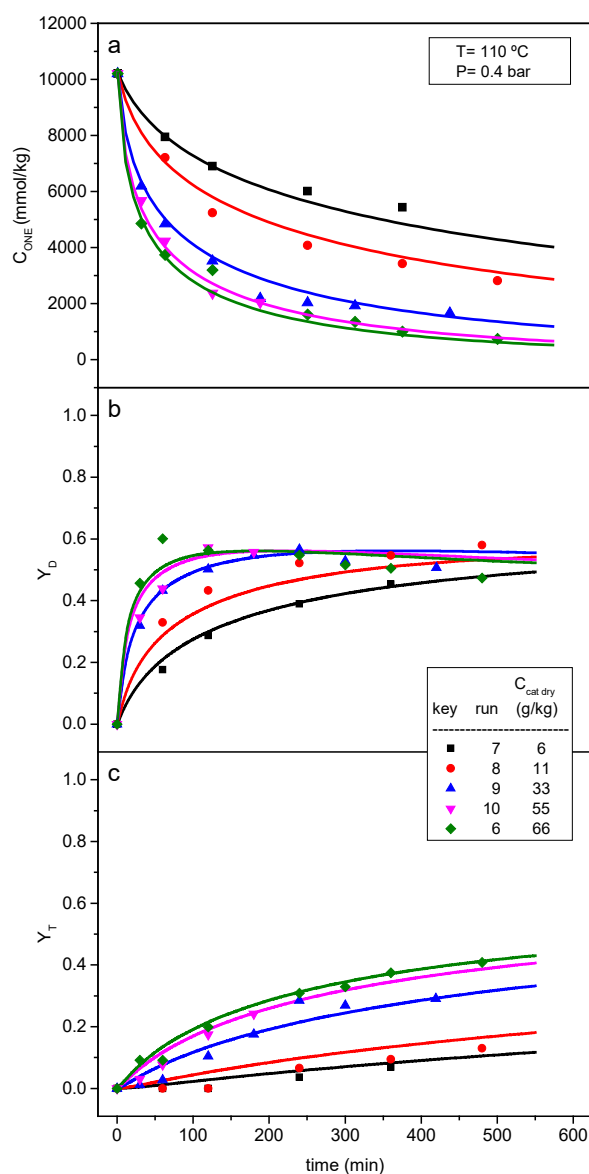


**Figura 5.21:** Influencia de la Temperatura en a) la conversión de ciclohexanona, b) producción de dímeros (D) y c) producción de trímeros (Ts) usando Amberlita 15 como catalizador y eliminando el agua generada del medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3.

La influencia de la concentración de catalizador se estudia con los experimentos en los que se varió la concentración de A15 desde 6 a  $66 \text{ g}_{cat} \cdot \text{kg}^{-1}$  (110 °C y 0.4 bar). Los resultados experimentales se muestra en la Figura 5.22. Se observa que al aumentar la concentración de catalizador se favorece la condensación de ciclohexanona y la formación de dímeros y trímeros. A la mayor concentración de catalizador empleada ( $66 \text{ g}_{cat} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) se observa la aparición de un máximo en la concentración de dímero



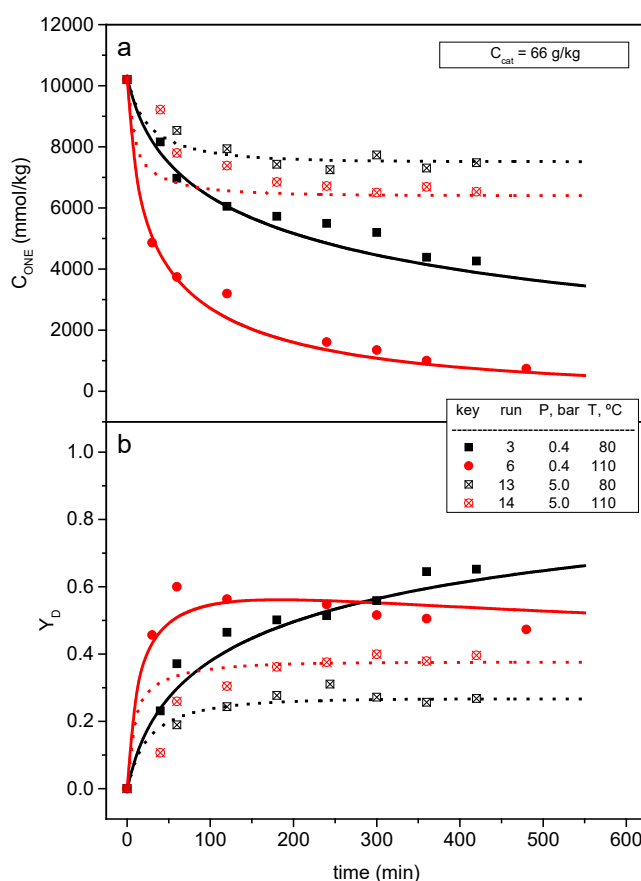
debido a la formación de trímeros en un mecanismo de reacción en serie.



**Figura 5.22:** Influencia de la concentración de catalizador en a) la conversión de ciclohexanona, b) producción de dímeros (D) y c) producción de trímeros (Ts) usando Amberlita 15 como catalizador y eliminando el agua generada del medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3.

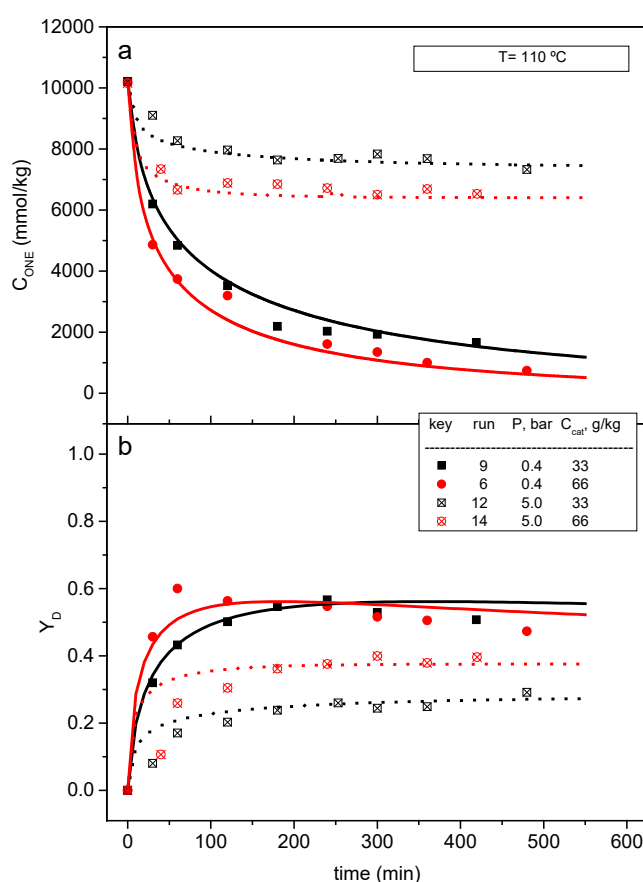
La autocondensación de ciclohexanona es una reacción reversible, es importante estudiar el efecto de la cantidad de agua que está presente en el medio de reacción. Para ello se realizaron experimentos donde la reacción se llevó a cabo a presión de 5 bar, obligando así que el agua generada permaneciese en la fase líquida.

En la Figura 5.23 se muestran los resultados experimentales para la concentración de ciclohexanona y el rendimiento a dímeros en presencia del agua formada, cuando la temperatura varía entre 80 y 100 °C y la concentración de catalizador entre 33 y 66  $g_{cat} \cdot kg^{-1}$ . Estos valores se compararon con los obtenidos a las mismas condiciones de reacción pero con eliminación de agua por destilación (puntos sólidos de la Figura 5.23) . Se observa que en presencia del agua formada se alcanza el equilibrio debido a la reversibilidad de la reacción de autocondensación de ciclohexanona (Aragon y col., 1994). Al disminuir la formación de dímeros se inhibe la formación de trímeros, cuyas concentraciones se pueden considerar despreciables debido a que las cantidades formadas están por debajo del 1 %.



**Figura 5.23:** Influencia de la presencia de agua en el medio de reacción en: a) conversión de ciclohexanona y b)rendimiento D frente al tiempo de reacción. Los símbolos sólidos representan los resultados obtenidos a  $P = 5$  bar, donde el agua es eliminada por reacción, y los símbolos abiertos son obtenidos  $P = 0.4$  bar donde el agua está disuelta en el medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3.

Dadas las características higroscópicas de la Amberlita 15, se estudió la influencia de la concentración de catalizador en las condiciones de equilibrio. Para ello se seleccionó una temperatura (100 °C) y se modificó la concentración de resina utilizada. Tal y como se representa en la Figura 5.24, se observan dos valores de concentración de equilibrio distintos a la misma temperatura. Esto se explica si el agua es adsorbida por la fase sólida. De esta manera el agua presente en el medio de reacción es la cantidad de agua total formada menos la retenida por la A15, lo que afecta a los valores de equilibrio observados.



**Figura 5.24:** Influencia de la presencia de agua en el medio de reacción en: a) conversión de ciclohexanona y b) rendimiento D frente al tiempo de reacción. Los símbolos sólidos representan los resultados obtenidos a  $P=0.4$  bar, donde el agua es eliminada por reacción, y los símbolos abiertos son obtenidos  $P=5$  bar donde el agua está disuelta en el medio de reacción. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3.

La cantidad de agua adsorbida en el sólido se estudió teniendo en cuenta que el agua producida se distribuyó entre la fase líquida y la sólida (Ecuación 5.34).

$$n_{H_2O,s} = n_{H_2O}^{est} - n_{H_2O} \quad (5.34)$$

donde  $n_{H_2O}$  es la cantidad de agua formada en fase líquida,  $n_{H_2O}^{est}$  es la cantidad de agua formada calculada por estequiometría y  $n_{H_2O,s}$  es la cantidad de agua adsorbida en el sólido, todas expresadas en  $mmol$ . La cantidad de agua producida puede calcularse como:

$$n_{H_2O}^{est} = \frac{1}{2} (n_{ONE,0} - n_{ONE}) \quad (5.35)$$

Se asume que la cantidad de agua adsorbida en el sólido está en equilibrio con el agua en la fase líquida y se relacionan mediante la isoterma de Langmuir de la Ecuación 5.36.

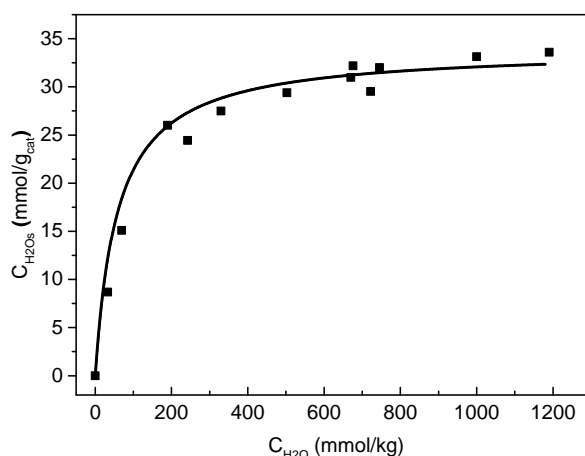
$$C_{H_2O,s} = \frac{C_{S_0} \cdot C_{H_2O} \cdot Ka_{H_2O}}{1 + C_{H_2O} \cdot Ka_{H_2O}} \quad (5.36)$$

donde  $C_{S_0}$  es la concentración de centros activos en la Amberlita 15 en las condiciones iniciales de reacción en  $mmol \cdot kg^{-1}$ ,  $C_{H_2O}$  es la concentración de agua en la fase líquida y  $C_{H_2O,s}$  es la concentración de adsorbida ambas expresadas en  $mmol \cdot kg^{-1}$ .  $Ka_{H_2O}$  es la constante de absorción de agua en  $kg \cdot mmol^{-1}$ .  $Ka_{H_2O}$  y  $C_{S_0}$  se obtuvieron al ajustar los datos experimentales de agua presente en la fase líquida, calculada mediante titración Karl-Fischer, y la cantidad de agua en el sólido calculada con la Ecuación 5.34.

En la Figura 5.25 se representan como puntos los datos experimentales y como líneas los valores calculados con la Ecuación 5.36 y los parámetros  $Ka_{H_2O} = 0.017 \pm 0.002 kg \cdot mmol^{-1}$  y  $C_{S_0} = 33.96 \pm 0.50 mmol \cdot kg^{-1}$  (resultados del ajuste lineal de la Ecuación 5.36 con un  $R^2 = 0.98$ ).

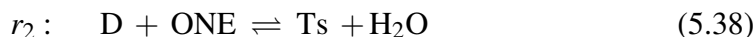
La cantidad de agua en fase líquida no afecta a la constante de equilibrio por lo que esta es igual que la calculada en el estudio con el álcali expresada en la Ecua-

ción 5.4



**Figura 5.25:** Concentración de agua adsorbida frente a la cantidad de agua producida. Los puntos son los datos experimentales y la son los puntos predichos con la isoterma de Langmuir de la Ecuación 5.36 (condiciones experimentales de la Tabla 2 del Artículo 3).

Los datos de las Figuras 5.21 y 5.22 se ajustaron a un modelo cinético que tiene en cuenta la formación de dímeros y trímeros en función de la concentración de catalizador y de la temperatura. Los detalles se recogen en el Artículo 3, mientras que el modelo cinético seleccionado se resume a continuación:

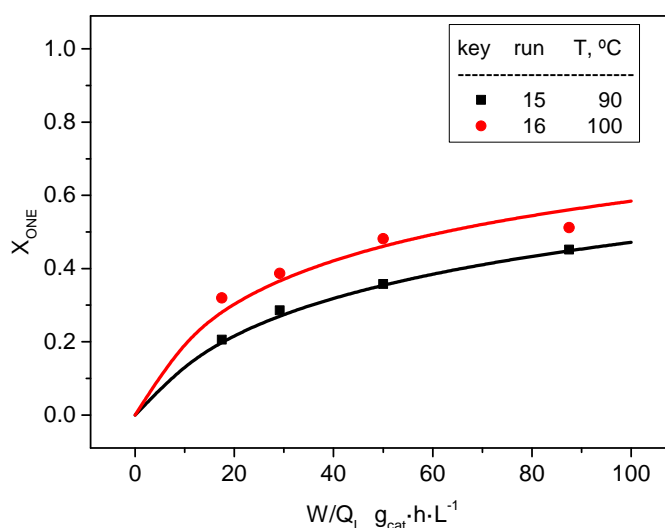


donde las velocidad de reacción se expresan con las Ecuaciones 5.39 y 5.40.

$$r_1 = \frac{\exp\left(4.73 - \frac{8209}{T}\right) C_{Cat} \left( C_{ONE}^2 - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(14.22 \frac{7118}{T}\right)} \right)}{(1 + 3.63 \cdot 10^{-4} \cdot C_D + 0.017 \cdot C_{H_2O})^2} \quad (5.39)$$

$$r_2 = \frac{\exp\left(52.83 - \frac{26441}{T}\right) C_{Cat} (C_{ONE} \cdot C_D)}{(1 + 3.63 \cdot 10^{-4} \cdot C_D + 0.017 \cdot C_{H_2O})^2} \quad (5.40)$$

Los valores simulados con las Ecuaciones 5.39 y 5.40 se muestran como líneas en las Figuras 5.21 y 5.22, obteniéndose un ajuste adecuado. Además, este modelo se validó en el FBR (experimento 15 de la Tabla 2 del Artículo 3). En la Figura 5.26, se observa como el modelo obtenido en el reactor discontinuo es capaz de predecir adecuadamente los resultados experimentales, representados como puntos en esta figura, obtenidos en el reactor de lecho fijo.

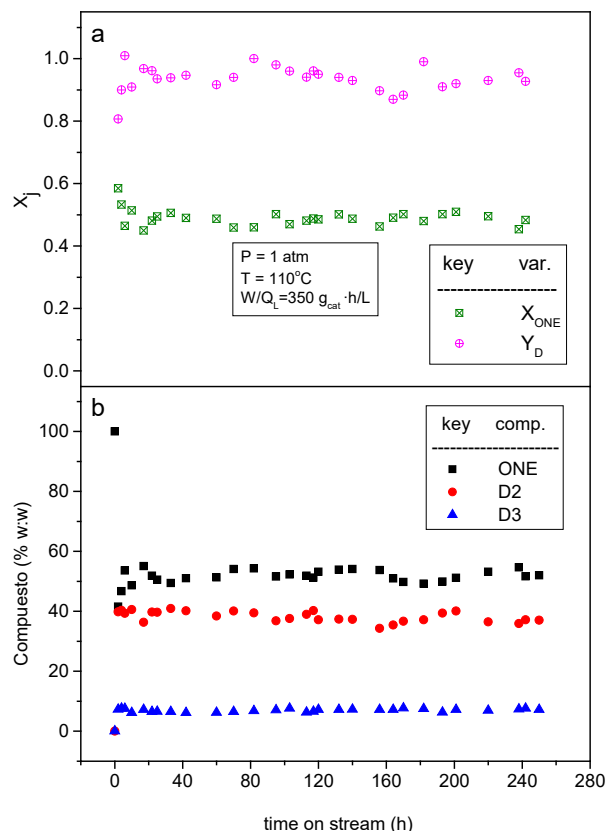


**Figura 5.26:** Resultados experimentales de conversión de ciclohexanona frente a tiempo espacial a dos temperaturas obtenidos en FBR. Los puntos son los resultados experimentales y las líneas son los valores predichos con el modelo cinético de las Ecuaciones 5.39 y 5.40. Condiciones experimentales explicadas en la Tabla 2 del Artículo 3.

Al emplear un catalizador heterogéneo un aspecto importante es su estabilidad. Este punto se analizó en los experimentos realizados en FBR, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.27, como conversión de ciclohexanona frente a "time on stream"(T.O.S). Después de un corto tiempo de estabilización del sistema, la conversión de ciclohexanona, fue constante durante 250 h de T.O.S. También el rendimiento a dímeros observado fue estable durante el periodo de tiempo estudiado.

Como puede verse en las Figuras 5.21 a 5.24, la autocondensación de ciclohe-

xanona con el catalizador ácido A15 es importante, por lo que las pérdidas de materia prima si se usase como catalizador para eliminar los aldehídos lineales y la cetona instaurada no serían asumibles en el proceso industrial.



**Figura 5.27:** Resultados obtenidos en lecho fijo (FBR) donde se estudia la estabilidad del catalizador A15: a) conversión y selectividad a dímeros frente time on stream; b) distribución de los compuestos cuantificados frente al T.O.S. La selectividad de los dímeros se define con la Ecuación 5.1, mientras que los rendimientos se calculan con la Ecuación 5.32. Experimentos de la Tabla 2 del Artículo 3.

### 5.1.2.2. Estudio de la eliminación de impurezas en medio ácido.

Una vez analizado el efecto del catalizador ácido en la autocondensación de ciclohexanona se estudió la eliminación de 2-ciclohexen-1-ona por condensación con ciclohexanona mediante la adición de ácido. Se realizaron los experimentos de la Tabla 5.5, en condiciones similares a las que se emplearon en el estudio de la autocondensación de ciclohexanona pero añadiendo  $3000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  de 2-ciclohexen-1-ona a la ciclohexanona. Los resultados obtenidos de conversión de 2-ciclohexen-1-ona a distintos tiempos se muestran en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5:** Experimentos realizados para estudiar la condensación de 2-ciclohexen-1-ona en medio ácido.

Exp.	$T, K$	$P, bar$	Ácido	$C_{acido}, mg \cdot kg^{-1}$	$C_D, mg \cdot kg^{-1}$			$X_{CXENONE}$		
					30 min	120 min	180 min	30 min	120 min	180 min
1	363	0.5	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2000	748	6052	10382	0.00	0.02	0.04
2	363	0.5	C2	2000	139	228	294	0.00	0.00	0.00
3	363	0.5	NaHSO <sub>3</sub>	805	160	293	1194	0.00	0.01	0.02
4	368	1	NaHSO <sub>3</sub>	2000	146	1673	3919	0.04	0.08	0.13
5	363	0.5	A15	6000	1358	2992	3460	0.00	0.00	0.00

En la Tabla 5.5, se muestran también los valores de producción de dímeros a partir de la autocondensación de ciclohexanona. Se observa que no hay conversión significativa de 2-ciclohexen-1-ona en ninguno de los experimentos de la Tabla 5.5, pero la pérdida de ciclohexanona en reacciones improductivas es importante. El experimento 4 de la Tabla, que corresponde a las condiciones de la patente de Invista (Fodor, 2007) no reproduce los resultados reportados por ésta, donde se indicaba que la conversión de 2-ciclohexen-1-ona era del 80%.

Por tanto con los resultados obtenidos, se descarta el empleo de ácido como método de condensación de impurezas, especialmente la 2-ciclohexen-1-ona.



## 5.2. Obtención de datos de equilibrio líquido-vapor (VLE).

El modelado de un sistema de destilación reactiva requiere el estudio del comportamiento termodinámico de las impurezas y especies presentes en las mezclas líquido-vapor.

En este punto se resumen los resultados obtenidos en los experimentos realizados para determinar los parámetros de interacción binaria de la Ecuación de NRTL, que permiten predecir el comportamiento de las mezclas: ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexona + 2-ciclohexen-1-ona. Los resultados obtenidos se muestran con mayor detalle en el Artículo 4.

Los resultados experimentales se verifican mediante el test de consistencia de Wisniak y el test de las áreas. Además, los parámetros de interacción binaria, obtenidos en el equipo experimental de una etapa de equilibrio, fueron validados con una mezcla ternaria ciclohexanol + ciclohexenona + 2-ciclohexen-1-ona en una columna de rectificación de laboratorio construida para operar en continuo. Mediante el módulo Radfrac de Aspen Plus 8.4 y empleando los parámetros obtenidos en los experimentos de una sola etapa de equilibrio, se simularon los valores obtenidos en las condiciones de la columna y se compararon con los resultados experimentales.

Los datos de equilibrio en una etapa se obtienen en la instalación experimental descrita en la Figura 4.4, mientras que la validación de los parámetros de interacción binaria se realizan en la columna de rectificación esquematizada en la Figura 4.6, en las condiciones experimentales de la Tabla 1 del Artículo 4.

### 5.2.1. Datos de equilibrio líquido-vapor.

Para presiones bajas y moderadas el equilibrio líquido-vapor se puede explicar con la ley de Raoult modificada, asumiendo que el factor de Poynting es cercano a la

unidad y teniendo en cuenta las desviaciones de la idealidad de la fase líquida mediante un factor de actividad. Así la ley de Raoult se puede enunciar con la Ecuación 5.41 (Smith y col., 1996a; Luis y col., 2013).

$$y_j P = x_j \gamma_j P_j^{sat} \quad (5.41)$$

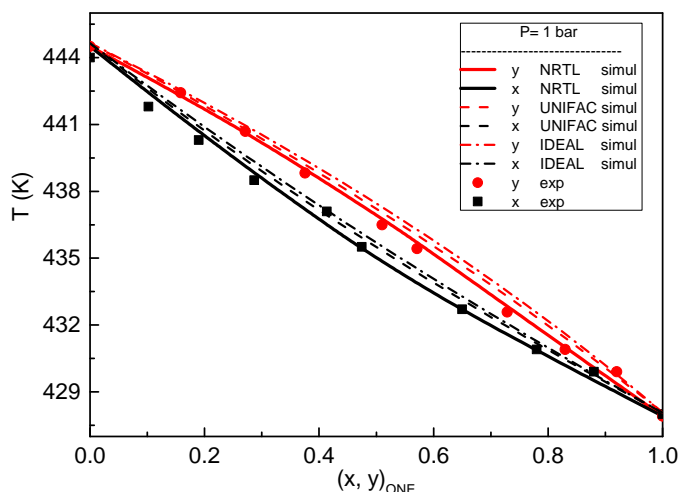
donde  $x_j$  y  $y_j$  son las fracciones molares del compuesto  $j$  en el líquido y el vapor respectivamente.  $P$  es la presión del sistema,  $P_j^{sat}$  es la presión de saturación del compuesto puro y  $\gamma_j$  es el coeficiente de actividad de la fase líquida.

La presión de vapor de los compuestos puros se calcula con la Ecuación de Antoine extendida, mientras que los coeficientes de actividad experimentales se obtienen a partir de la Ecuación 5.41.

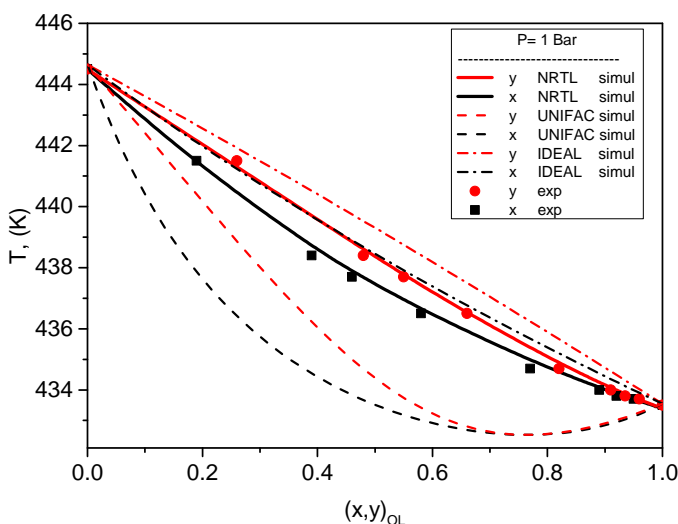
Los coeficientes de actividad se calculan con las fracciones molares de las mezclas binarias líquido-vapor obtenidas experimentalmente. Los valores de composición se representan en las Figuras 5.28 y 5.29 como símbolos.

En las Figuras 5.28 y 5.29, se representan los valores simulados teniendo en cuenta el comportamiento ideal de la fase líquida (método IDEAL) y también se incluyen los valores que predice el método UNIFAC. Para la mezcla ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona los valores experimentales se desvían poco de los que predicen ambos métodos de estimación. Sin embargo, para la mezcla ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona la desviación es mayor debido a la existencia de varios grupos funcionales (Gerber y Soares, 2013).

En las Figuras 5.30 y 5.31 se representan los datos calculados de  $\gamma_j$ . Como puede verse los coeficientes de actividad experimentales tienen valores cercanos a la unidad, lo que indica un comportamiento ideal de la fase líquida.



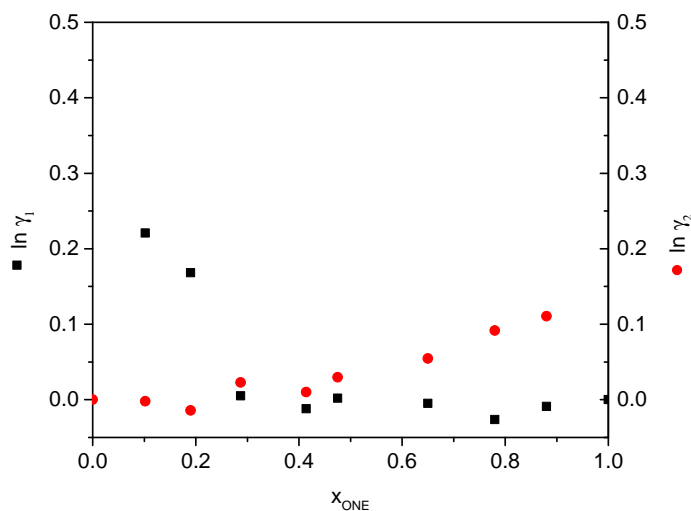
**Figura 5.28:** Datos de equilibrio líquido-vapor para la mezcla ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona a 1 bar. Los símbolos representan los datos experimentales obtenidos en el Artículo 4, las líneas sólidas los datos obtenidos usando la Ecuación 5.42 y los parámetros de la Tabla 5.6. Las líneas punteadas y las raya-punto representan los valores que predicen los por los modelos termodinámicos UNIFAC y comportamiento IDEAL de la fase líquida, respectivamente.



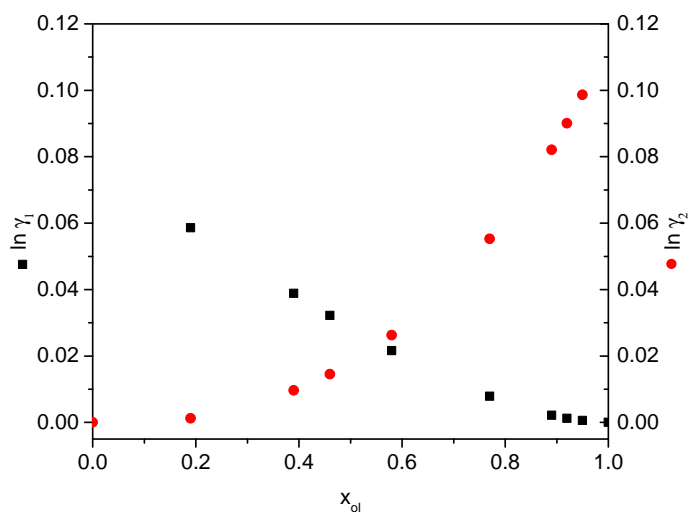
**Figura 5.29:** Datos de equilibrio líquido-vapor para la mezcla ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona a 1 bar. Los símbolos representan los datos experimentales obtenidos en el Artículo 4, las líneas sólidas los datos obtenidos usando la Ecuación 5.42 y los parámetros de la Tabla 5.6. Las líneas punteadas y las raya-punto representan los valores que predicen los por los modelos termodinámicos UNIFAC y comportamiento IDEAL de la fase líquida, respectivamente.

Los resultados experimentales mostrados en las Figuras 5.30 y 5.31, se ajustan utilizando como función objetivo "maximum likelihood", con la que se realiza de manera simultánea la minimización de las diferencias entre los valores de las concentraciones del líquido y del vapor y de la temperatura, simulados con la Ecuación 5.42

y los experimentales.



**Figura 5.30:** Valores experimentales de  $\ln(\gamma_j)$  obtenidos en el Artículo 4, frente a la composición del líquido a 1 bar para la mezcla ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona.



**Figura 5.31:** Valores experimentales de  $\ln(\gamma_j)$  obtenidos en el Artículo 4, frente a la composición del líquido a 1 bar para la mezcla ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ij} G_{ji} x_i}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_j} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (5.42)$$

donde

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{(T \cdot R)} \quad \therefore \quad G_{ij} = \exp(-0.3 \cdot \tau_{ij}) \quad (5.43)$$

donde  $A_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria que se estima a partir de los datos VLE obtenidos experimentalmente y  $T$  es la temperatura en  $K$ .

En las Figuras 5.28 y 5.29, se observa que el modelo propuesto (líneas sólidas) ajusta bien los datos experimentales (símbolos). En la Tabla 5.6, se adjunta el valor de los parámetros calculados de interacción binaria y las incertidumbres de los mismos.

**Tabla 5.6:** Parámetros de la Ecuación de NRTL (Ec. 5.42) obtenidos por ajuste de los datos VLE obtenidos experimentalmente en las Figuras 5.30 y 5.31.

	cyclohexanone (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)	cyclohexanol (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)
$A_{ij} \pm std$	$-477.99 \pm 5.79$	$258.74 \pm 7.00$
$A_{ji} \pm std$	$791.01 \pm 14.10$	$-183.73 \pm 5.23$
SQR	1.82	0.06
Wisniak's Test, %	9.34	6.06
Area test, %	-3.5	-3.78

### 5.2.2. Validación de los parámetros de interacción binaria en la columna de destilación de relleno.

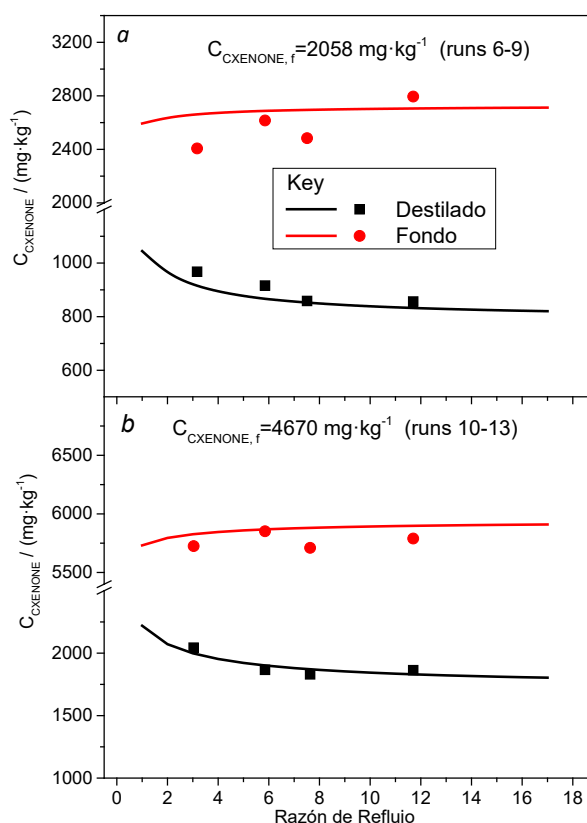
El objetivo del cálculo de los parámetros de interacción binaria, es poder emplearlos para predecir el comportamiento de las impurezas en la destilación reactiva. Se han validado estos valores en la instalación experimental de columna de rectificación en las condiciones descritas en la Tabla 1 del Artículo 4. Los parámetros de interacción binaria de la ecuación de NRTL se usan en el paquete RadFrac desarrollado por Aspen Plus 8.4. Este bloque modela una destilación fraccionada para dos fases, basada en etapas de equilibrio. Las propiedades físicas y químicas de las especies se obtienen de la base de datos del citado software, siendo los parámetros de configuración los resumidos en la Tabla 5.7.

Las muestras fueron analizadas tras 5 h (5 h, 6 h y 8h) de operación, cuando se alcanzó el estado estacionario. La media de estos valores, con una desviación inferior al 5 %, se muestran en la Figura 5.32 para diferentes razones de reflujo.

**Tabla 5.7:** Parámetros de configuración de la columna de rectificación de laboratorio en el modelo Radfrac para la validación de los parámetros de interacción binaria.

Cálculo	Equilibrio
T de alimentación, $K$	298
Número de etapas	4
Tipo de condensador	Total
Tipo de reboiler	Kettle
Etapas de alimentación	3
Presión, $bar$	1

Como se ve en la Figura 5.32 el modelo obtenido, con los parámetros de la Tabla 5.6, es capaz de reproducir los datos experimentales obtenidos en una columna de rectificación que operó en continuo.



**Figura 5.32:** Concentración 2-ciclohexen-1-ona obtenida en las corriente de destilado y residuo de la columna de rectificación de laboratorio empaquetada en función de la razón de reflujo. Los símbolos representan los resultados experimentales en estado estacionario, y las líneas los resultados simulados con el modelo usando los parámetros de la ecuación de NRTL: a) experimentos 6 a 9 ( $C_{CXE, feed} = 2058 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) y b) 10 a 13 ( $C_{CXE, feed} = 4678 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), condiciones resumidas en la Tabla 1 del artículo 4.

### 5.3. Modelo de destilación reactiva.

Conocidas las ecuaciones cinéticas de eliminación de 2-ciclohexen-1-ona y de la autocondensación de ciclohexanona, cuando se usa NaOH como catalizador homogéneo, y los parámetros de interacción binaria para las mezclas de 2-ciclohexen-1-ona con ciclohexanona y ciclohexanol, se puede modelar el comportamiento de una destilación reactiva a la que se le alimenta una corriente de KA-oil (0.6 ciclohexanona y 0.4 ciclohexanol) impurificada con 2-ciclohexen-1-ona.

El modelo de columna de rectificación que se desarrolla, se basa en el modelo de etapas de equilibrio con reacción química (EQ-KIN), donde se asume que el equilibrio de transferencia de materia y de energía se alcanza en cada etapa en las que se divide la columna. Además, se asume que no existen gradientes de concentración temperatura o presión en las fases líquidas y vapor de cada etapa (Taylor y Krishna, 2000; Keller y Gorak, 2013).

El efecto de las reacciones químicas se modela mediante las cinéticas previamente obtenidas experimentalmente, teniendo en cuenta que las reacciones sólo tienen lugar en la fase líquida tal y como se describe en los artículos 1 y 2 de este trabajo (Lorenzo y col., 2013a,b).

El reparto de los compuestos en las fases líquida y vapor se modela con la ley de Raoult modificada, asumiendo que el factor de Poynting es cercano a la unidad (Ec. 5.41) y que las desviaciones de la idealidad de la fase líquida pueden explicarse mediante un factor de actividad calculado con la Ecuación de NRTL empleando los parámetros de interacción binaria obtenidos experimentalmente en el Artículo 4 y que se resumen en la Tabla 5.6. El coeficiente de reparto se calcula con la Ecuación 5.44.

$$K_j = \frac{\gamma_j \cdot P_j^{sat}}{P} \quad (5.44)$$

donde  $K_j$  es el coeficiente de reparto del compuesto  $j$ ,  $P$  es la presión del sistema y  $P_j^{sat}$  es la presión de vapor de los compuestos puros calculada con las correlaciones

presentadas en el Anexo A.

Además, se asumen las siguientes hipótesis:

- Los compuestos pesados de condensación, 2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona y 2-ciclohexilideneciclohexanona (dímeros) y 1'-biciclohexil-2,3'-dione y 1,1'-biciclohexil-2,2'-dione (Dionas) sólo están presentes en la fase líquida.
- La reacción química sólo tiene lugar en la fase líquida. La masa de la fase líquida se estima calculando el hold-up de líquido mediante la correlación de Billet y Schultes para columnas empacadas con anillos tipo Rasching, resumida en el Anexo C.
- La masa de vapor en los platos se considera despreciable en comparación con la masa del líquido.
- El condensador es un condensador total sin reacción química.
- El reboiler se modela como una etapa de equilibrio con reacción química.

Con estas hipótesis se plantea el balance de materia del compuesto  $j$  en el plato de equilibrio  $p$  representado en la Figura 5.33. Los pisos se enumeran en sentido descendente, siendo el piso 1 donde se alimenta la corriente de reflujo producida en el condensador, mientras que al piso  $n$  se alimenta el vapor generado en el reboiler.

$$\begin{aligned} \frac{dN_{j,p}}{dt} = & F \cdot z_j + V_{(p-1)} \cdot y_{(j,p-1)} + L_{(p+1)} \cdot x_{(j,p+1)} + \\ & + L_{s,p} \cdot x_{s,j,p} + V_{s(j,p)} \cdot y_{s(j,p)} - L_p \cdot x_{(j,p)} - V_p \cdot y_p + R_j \cdot M_t \end{aligned} \quad (5.45)$$

donde  $N_{(j,p)}$  es el número de moles totales en el piso  $p$ .  $F, L, V$  son los flujos de las corrientes de alimentación, de líquido y de vapor en  $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente. Las fracciones molares de cada corriente se representan como  $z$ ,  $y$  ó  $x$ , dependiendo si son de alimentación, de vapor o de líquido, respectivamente. Además, en el balance de materia se tienen en cuenta las posibles corriente laterales, representadas con el



subíndice  $s$ , que se emplean en los algoritmos de optimización.  $R_j$  es la velocidad de producción del compuesto  $j$ , en  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , siendo  $M_t$  la masa de líquido en el piso  $p$ .

La velocidad de producción se expresa como el sumatorio de las velocidades de reacción donde participa el compuesto  $j$ :

$$R_j = \sum v_{i,j} \cdot r_i \quad (5.46)$$

donde  $v_{i,j}$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto  $j$  en la reacción  $i$ , y  $r_i$  es la velocidad de reacción.

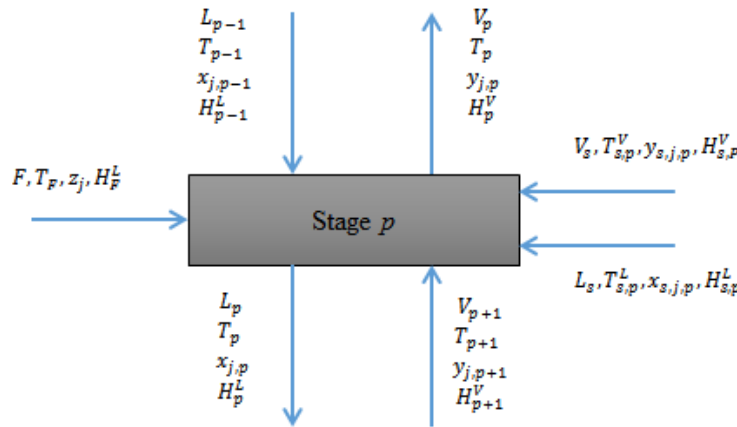


Figura 5.33: Esquema de modelo de etapa de equilibrio.

Las corrientes de líquido ( $L_p$ ), y de vapor ( $V_p$ ), abandonan el piso  $p$  en equilibrio, por lo que sus composiciones están relacionadas mediante el coeficiente de reparto calculado con la Ecuación 5.44.

$$y_{j,p} = K_{i,p} \cdot x_{j,p} \quad (5.47)$$

Debido a la existencia de reacción química no se puede asumir que los caudales molares de vapor y de líquido que se alimentan a cada etapa de equilibrio sean iguales a los que salen, por lo que es necesario plantear el balance materia total en masa para

cada etapa de equilibrio, representada en la Figura 5.33.

$$\dot{F} + \dot{V}_{p-1} + \dot{L}_{(p+1)} + \dot{L}_{s_p} + \dot{V}_{s(j,p)} = \dot{L}_p + \dot{V}_p \quad (5.48)$$

donde los caudales  $\dot{F}$ , son los caudales másicos y se calculan con los pesos moleculares medios de la Ecuación 5.49 a partir del peso molecular del componente  $j$  ( $PM_j$ ) y la composición de la corriente. Definida la Ecuación 5.48, para cumplir con los grados de libertad se definen, para cada etapa, (c-1) ecuaciones 5.45, donde c es el número de compuestos.

$$\bar{P}M = \sum_{j=1}^c x_j \cdot PM_j \quad (5.49)$$

En cada piso de la columna también se alcanza el equilibrio en la transferencia de calor. Se plantea el balance entálpico para cada etapa de equilibrio  $p$ , asumiendo que la etapa es adiabática y que el término de entalpía de reacción es despreciable comparado con las entalpías de cada corriente.

$$\begin{aligned} \frac{dH_p \cdot N_{j,p}}{dt} = & F \cdot H^F + V_{p-1} \cdot H_{p-1}^V + L_{p+1} \cdot H_{p+1}^L + \\ & + L_{s_p} \cdot H_{s_p}^L + V_{s_p} \cdot H_{s_p}^V - L_p \cdot H_p^L - V_p \cdot H_p^V \end{aligned} \quad (5.50)$$

Las entalpías de cada una de las corrientes se calculan a partir de las entalpías de los compuestos puros, tal y como se detalla en el Anexo A.

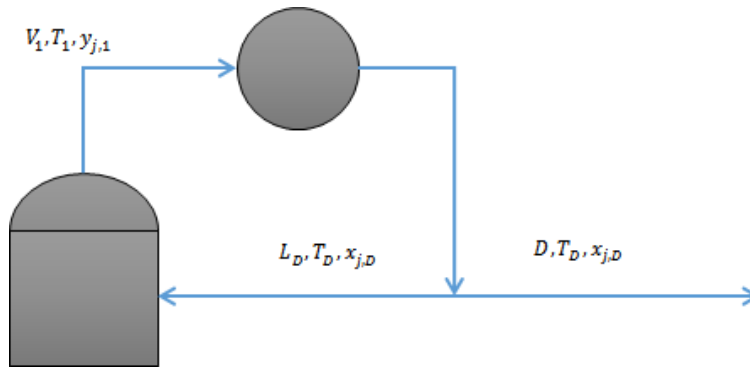
El modelo del condensador total considerado se esquematiza en la Figura 5.34. Se asume que la corriente de vapor que abandona la columna por el piso 1 condensa totalmente hasta la temperatura de rocío. La corriente que se devuelve a la columna ( $L_D$ ) se relaciona con el caudal de destilado ( $D_c$ ) mediante la razón de reflujo (RR).

$$RR = \frac{L_D}{D_c} \quad (5.51)$$

Como el condensador es total, la concentración del vapor que abandona el piso 1, y la concentración de las corrientes de condensado es la misma. El balance de materia total y el balance de entálpico se modelan con las Ecuaciones 5.52 y 5.53, respectivamente.

$$V_1 = D_c + L_D \quad (5.52)$$

$$H_1^V \cdot V_1 = H_D^L (D_c + L_D) + q_{cond} \quad (5.53)$$



**Figura 5.34:** Esquema del modelo del condensador total.

El comportamiento del reboiler se modela como una etapa de equilibrio en la que la corriente líquida de entrada, corriente líquida de salida del piso  $n$  de la columna ( $L_{NP}$ ), genera dos corrientes de líquido ( $B_c$ ) y de vapor ( $V_B$ ) en equilibrio. La corriente de vapor se devuelve al cuerpo de la columna. El modelo se esquematiza en la Figura 5.35. Las corrientes de salida del reboiler están en equilibrio, por lo que sus composiciones están relacionadas mediante el coeficiente de reparto de la Ecuación 5.47. Y con el balance entálpico de la Ecuación 5.55 permite calcular el calor aportado en el reboiler.

$$\frac{dN_j}{dt} = L_{NP} \cdot x_{j,NP} - B_c \cdot x_{j,B} - V_B \cdot y_{j,B} + R_j \cdot M_t \quad (5.54)$$

$$\frac{dH_{reb}}{dt} = H_{Ntotal}^L \cdot L_{NP} - H_B^L \cdot B_c - H_B^V \cdot V_B + q_{reb} \quad (5.55)$$

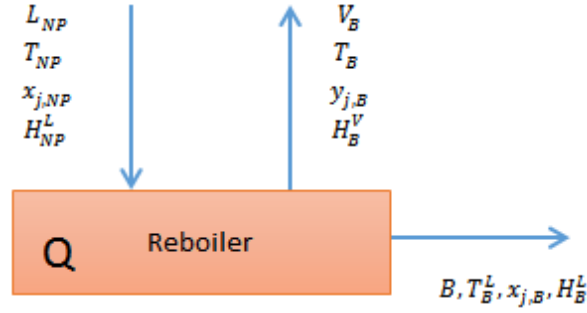


Figura 5.35: Esquema del modelo del reboiler.

El modelo de la destilación reactiva, que se compone de un número  $N_{total}$  de etapas de equilibrio, de un condensador total y de un reboiler, se lleva a cabo en la plataforma de simulación de procesos gProms, comercializado por la empresa PSE. Este software es una herramienta muy empleada en la simulación de procesos, ya que permite la implementación de unidades de proceso mediante un lenguaje de código abierto que facilita el uso de modelos, funciones y algoritmos necesarios para modelar sistemas complejos como es la destilación reactiva. Los compuestos que son objeto de esta tesis no se encuentran recogidos en la base de datos que incluye el software, por lo que las diferentes propiedades se configuran con funciones operativas en el programa.

El modelo debe ser versátil para usarse con los algoritmos de optimización y las diferentes configuraciones de funcionamiento reales de la columna, por lo que se implementa teniendo en cuenta que:

- El modelo de destilación reactiva debe ser capaz de funcionar para un número de compuestos determinados, de modo que el código debe ser flexible para incrementar o disminuir dicho número. Esta premisa afecta de manera directa a la resolución de la ecuación de NRTL, que dada su complejidad, se debe abordar

mediante el uso de matrices.

- La obtención del número de pisos de la columna, la posición de la alimentación de la mezcla a tratar y del catalizador homogéneo, se realiza mediante optimización no lineal con variables discretas y continuas, en inglés Mixed Integer Non- Linear Programming (MINLP) (Cristobal y col., 2012; Taylor y Krishna, 2000; Reepmeyer y col., 2003; Viswanathan y Grossmann, 1993a,b; Chung y col., 2015).
- La convergencia del modelo debe ser estable dentro del rango de validez de las variables, tanto las experimentales, usadas para la validación, como los posibles escenarios de optimización.

En la optimización MINLP aplicada a columnas de rectificación se usan variables discretas que sirven para determinar el número de pisos de la columna (Viswanathan y Grossmann, 1993a,b; Chung y col., 2015). Para ello la columna se divide en condensador, reboiler y el cuerpo de la columna, tal y como se esquematiza en la Figura 5.36, donde  $D$ , representa el caudal de destilado,  $F$  es el caudal de alimentación,  $B$  es el caudal de fondo de la columna, y  $F_{\text{NaOH}}$  es el caudal de alimentación del hidróxido sódico. Este último se estructura en tres partes:

- Zona de rectificación: es la zona situada por encima del bloque de alimentación, en estos platos se puede alimentar, como corriente lateral, la corriente líquida de reflujo ( $L_D$ ).
- Zona de alimentación: se trata de un bloque de tres pisos, donde no se alimenta ninguna corriente lateral a los pisos inmediatamente superior e inferior del piso de alimentación.
- Zona de stripping: es la zona inferior de la columna, los pisos que pertenecen a esta zona puede recibir como corriente lateral la corriente vapor que se genera el reboiler ( $V_B$ ).

Dividida de esta forma, la columna se optimiza definiendo tres variables discretas,  $\alpha$  para la zona de rectificación,  $\beta$  para los pisos de stripping y  $\delta$  para la corriente

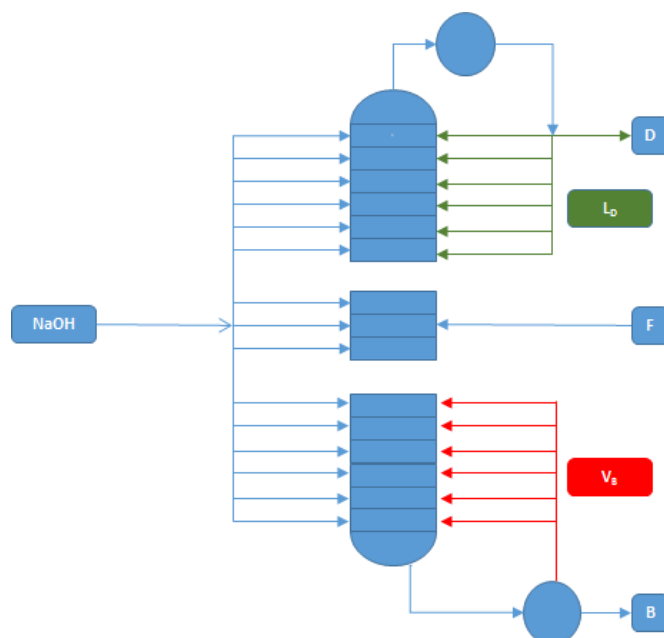
de NaOH. Estas tres variables se configuran como vectores cuyos elementos pueden valer 1 ó 0. Gracias a la optimización en MINLP el algoritmo variará la disposición del 1 y los 0 a lo largo del vector obteniendo la posición óptima de alimentación de la corriente de reflujo, de la corriente de vapor generada en el reboiler y la corriente de alimentación del catalizador.

Para evitar que existan varios pisos donde se alimenta el reflujo, físicamente imposible en una columna de rectificación real, se fijan como restricciones que la suma de los elementos de los vectores  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  sea la unidad.

$$\sum_{p=1}^{N_{rect}} \alpha_p = 1 \quad (5.56)$$

$$\sum_{p=1}^{N_{Strip}} \beta_p = 1 \quad (5.57)$$

$$\sum_{p=1}^{N_{trays}} \delta_p = 1 \quad (5.58)$$



**Figura 5.36:** Estructura del modelo de columna de rectificación reactiva, donde  $D$  representa el caudal de cabeza,  $B$  el caudal de fondo y  $F$  el caudal de alimentación. La corriente de alimentación de NaOH ( $F_{NaOH}$ ) puede ser alimentada en cualquier plato de la columna, la corriente de reflujo ( $L_D$ ) sólo a los pisos de la zona de rectificación, y la corriente de vapor generada en la caldera ( $V_B$ ) a los de la zona de stripping.

### 5.3.1. Validación del modelo de rectificación reactiva.

La validación del modelo de destilación reactiva se realizó comparando valores simulados y valores experimentales obtenidos a diversas relaciones de reflujo y concentración de NaOH. Los experimentos se llevaron a cabo en la columna de rectificación reactiva de laboratorio representada en la Figura 4.6 y cuya caracterización se abordó en el punto 4.2.3. Se realizaron dos tipos de experimentos, en dinámico y en estado estacionario, los cuales se resumen en la Tabla 5.8. En todos se alimenta en continuo la corriente de KA-oil impurificada con 2-ciclohexen-1-ona y la corriente de catalizador básico (NaOH).

**Tabla 5.8:** Experimentos realizados para la validación del modelo de destilación reactiva en la columna de rectificación de laboratorio con las variables de la Tabla 5.9.

Exp.	Razón de reflujo	$C_{NaOH}, mmol \cdot kg^{-1}$
1	10	1.25
2	4.0	1
3	7.0	
4	9.3	
5	10.0	
6	4.0	2.25
7	7	
8	9.3	
9	10	
10	4	5
11	7	
12	9.3	
13	10	

El experimento 1 se llevó a cabo para validar el modelo dinámico, mientras que los experimentos 2 a 13 se realizaron para validar el modelo cuando simula las condiciones de operación en estado estacionario. Todos los experimentos se realizaron en las condiciones descritas de la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9:** Condiciones de operación de la columna de rectificación.

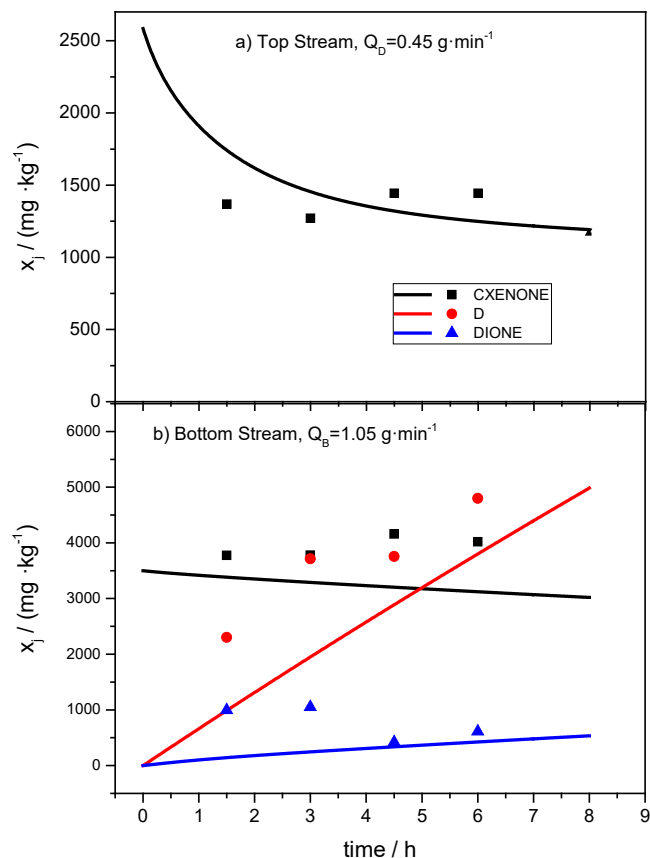
$\dot{F}, g \cdot \min^{-1}$	1.50
$\dot{F}_{NaOH}, g \cdot \min^{-1}$	0.03
$\dot{D}, g \cdot \min^{-1}$	0.48
$\dot{B}, g \cdot \min^{-1}$	1.05
$P, bar, g \cdot \min^{-1}$	1
Piso alim. NaOH	4
Piso alim. Ka-oil	3

En el Artículo 5 de este trabajo se reportan los resultados del experimento 1 de la Tabla 5.8 llevado a cabo en las condiciones descritas de la Tabla 5.9, donde se validó el modelo en dinámico. Inicialmente se alimenta una mezcla ciclohexanol/ciclohexanona impurificada con  $3500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  de 2-ciclohexen-1-ona al reboiler, y la columna se estabiliza en condiciones de reflujo total. Cuando se alcanza el estado estable se alimentan de manera simultánea la corriente de alimentación y la corriente de hidróxido sódico, y se extraen las corrientes de fondo y de cabeza. El estado estacionario no se consigue antes de las 8 h. Durante este experimento se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción. Como, se ve en la Figura 5.37, el modelo es capaz de predecir adecuadamente la evolución de las impurezas con el tiempo.

Para alcanzar en menos tiempo el estado estacionario, los experimentos 2-13 de la Tabla 5.8 se inician cargando en el reboiler 250 g de una mezcla de 60 %w:w de ciclohexanona, 40 %w:w de ciclohexanol,  $3500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  de 2-ciclohexen-1-ona, y  $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  de una mezcla de 2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona y 2-ciclohexilidene ciclohexanona y estabilizando la columna a reflujo total. La adición de los productos condensados de la ciclohexanona disminuye el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario hasta 6 h.

El estado estacionario se confirma tomando muestras a diferentes tiempos. Las caudales de las corrientes que se alimentan y abandonan en la columna se muestran en la Tabla 5.9.

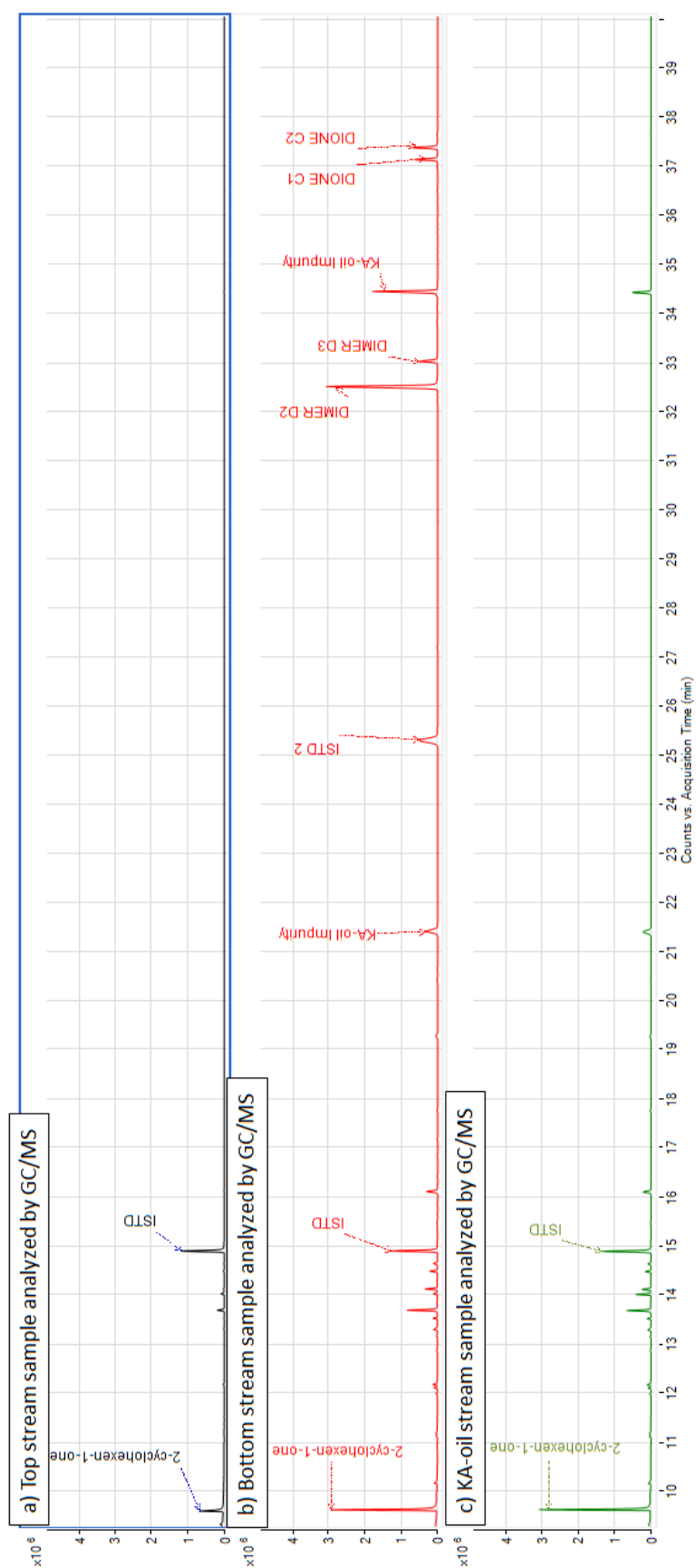




**Figura 5.37:** Validación experimental del modelo de destilación reactiva en dinámico. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva.

La distribución de productos se valida analizando las corrientes que abandonan la columna por cabeza y fondo. En la Figura 5.38 se muestran los cromatogramas obtenidos por GC/MS. Por cabeza de torre aparece parte de la 2-ciclohexen-1-ona que acompaña a la corriente rica en ciclohexanona, mientras que los productos de condensación y las impurezas pesadas que se alimentan con el KA-oil, aparecen en la corriente de fondo.

Estos datos experimentales confirman la hipótesis de que los productos pesados de reacción abandonan la columna por el fondo.



**Figura 5.38:** Cromatogramas obtenidos por GC/MS de las corrientes de a) cabeza b) fondo y c) alimentación.

En la Figura 5.39, se muestran con puntos, los valores experimentales de concentración de 2-ciclohexen-1-ona en la corriente de cabeza (D) y fondo (B), y con líneas continuas los valores que se simulan con el modelo de destilación reactiva, en función de la razón de reflujo y con la concentración de hidróxido sódico ( $1$  a  $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$ ) como parámetro.

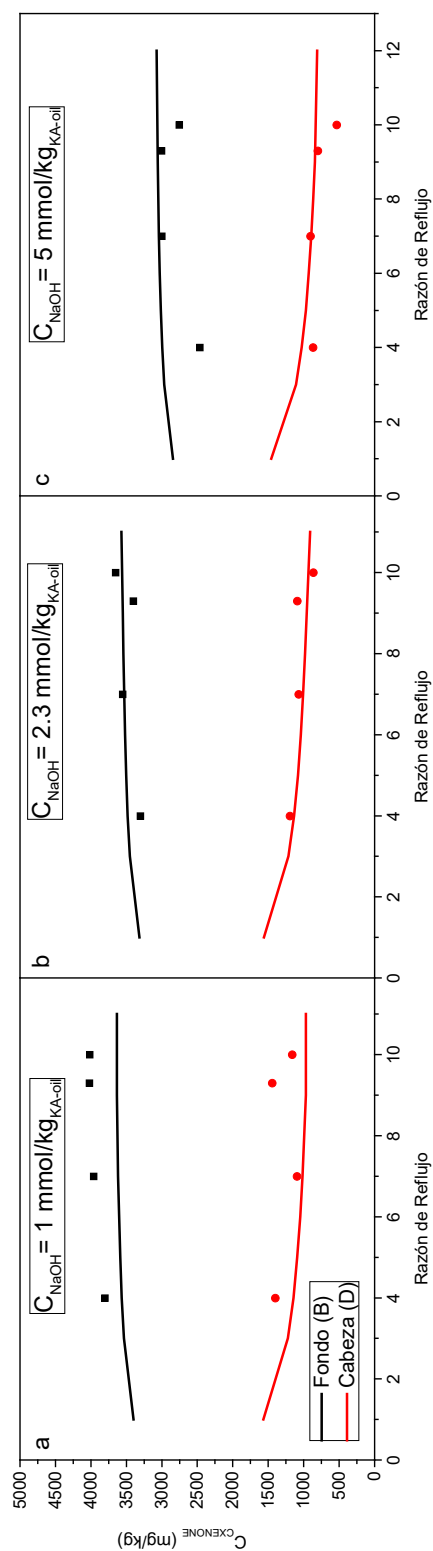
En la Figura 5.39 se observa que la concentración de 2-ciclohexen-1-ona en cabeza disminuye a medida que aumenta la concentración de álcali adicionada, mientras que, la variación de la razón de reflujo apenas tiene influencia en la concentración de 2-ciclohexen-1-ona que abandona la columna por cabeza de torre.

La variación de la concentración de 2-ciclohexen-1-ona en las corrientes de fondo y cabeza que abandonan la columna, depende de forma importante de la cantidad de hidróxido sódico alimentada, como se observa en la Figura 5.40, donde se representan la conversión de impureza alimentada calculada con la Ecuación 5.59, y la conversión de ciclohexanona en la reacción de autocondensación, calculada a partir de la cantidad de dímero producido con la Ecuación 5.60.

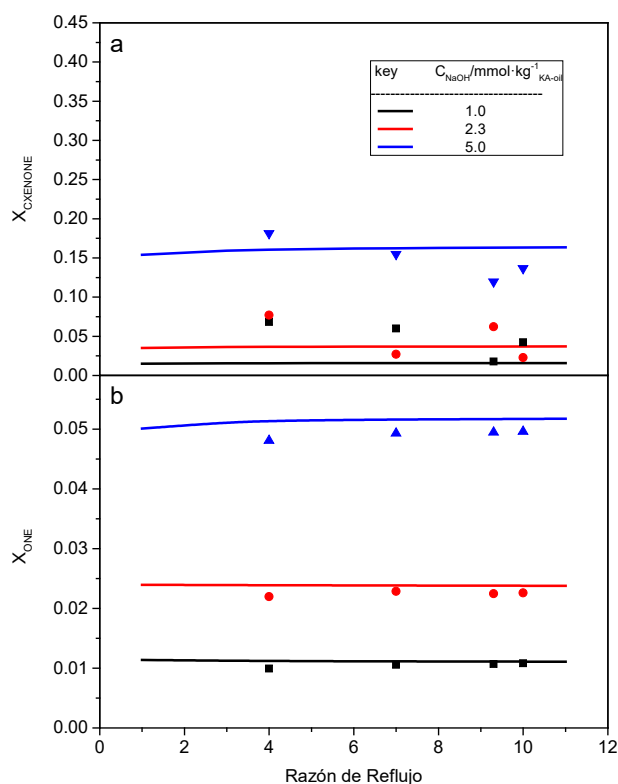
$$X_{CXENONE} = 1 - \frac{x_{CXENONE,B} \cdot B + x_{CXENONE,D} \cdot D}{x_{F,ONE} \cdot F} \quad (5.59)$$

$$X_D = \frac{x_{D,B} \cdot B \cdot 2}{x_{F,ONE} \cdot F} \quad (5.60)$$

donde  $x_{j,s}$  es la fracción molar del compuesto  $j$  en la corriente  $s$  y D, B y F se expresan en  $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ .



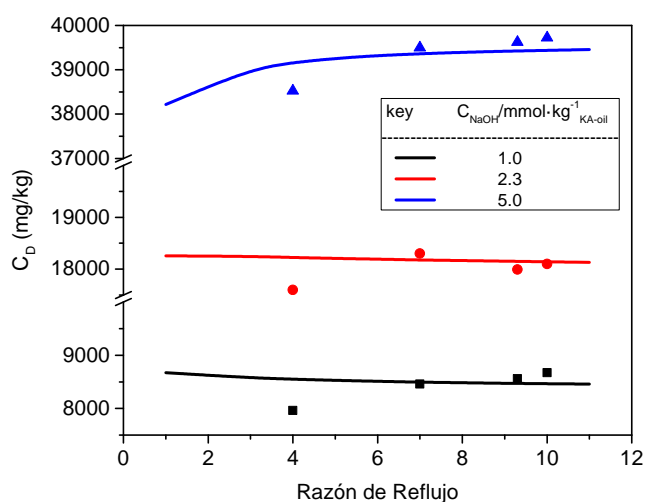
**Figura 5.39:** Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna de destilación reactiva y de la razón de reflujo en la concentración de 2-ciclohexen-1-ona que abandona la columna: a) por la corriente de destilado y b) por la corriente de fondo. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva.



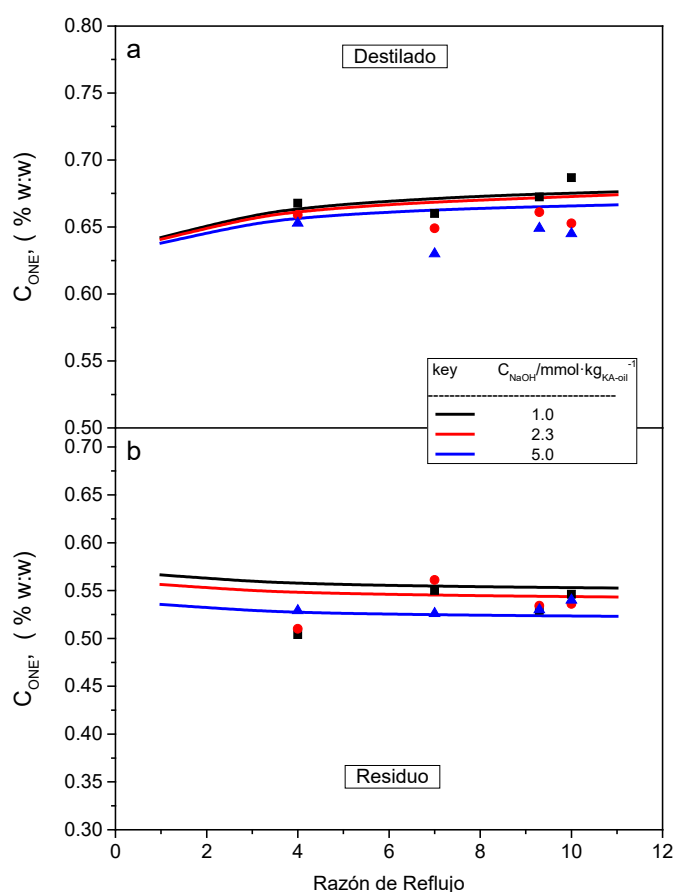
**Figura 5.40:** Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna en la conversión de a) 2-ciclohexen-1-ona y b) ciclohexanona por la reacción de autocondensación. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva.

Como efecto no deseado, la generación de dímeros (D), también aumenta a medida que lo hace la concentración de NaOH, con la consiguiente pérdida de materia prima, como se muestra en la Figura 5.41. También se observa una influencia significativa de la razón de reflujo en la generación del dímero, que disminuye al disminuir la razón de reflujo.

El modelo de destilación reactiva que se ha desarrollado también es capaz de predecir adecuadamente la composición de ciclohexanona de las corrientes de cabeza y de fondo de la columna, tal y como se muestra en la Figura 5.42.



**Figura 5.41:** Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna en la producción de dímeros. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva.



**Figura 5.42:** Influencia de la concentración de NaOH alimentada a la columna de destilación reactiva y de la razón de reflujo en la concentración de ciclohexanona que abandona la columna: a) por la corriente de destilado y b) por la corriente de fondo. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas son los valores simulados con el modelo de destilación reactiva.

## 5.4. Optimización.

El objetivo de la optimización de la destilación reactiva es encontrar las variables óptimas de operación que garanticen la pureza deseada de ciclohexanona con el coste energético y económico mínimo. Para la optimización se emplean los algoritmos MINLP con los que cuenta el software gPROMs.

Las variables óptimas deben garantizar que la corriente de cabeza de la columna tenga una concentración de 2-ciclohexen-1-ona inferior a  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  y una composición másica de ciclohexanona superior al 99.5 %. Esto se puede conseguir variando el número de pisos de la columna de rectificación, la razón de reflujo, el piso de alimentación de la corriente de álcali y su concentración y la presión del sistema.

Las variables de operación, caudal de entrada, concentración de compuestos y caudal de destilado se han fijado teniendo en cuenta la información de la patente con aplicación industrial y sus valores se resumen en la Tabla 5.10 (Tan y col., 1991).

**Tabla 5.10:** Valores de caudal ( $F$ ) y composición de la corriente ( $z$ ) de alimentación a la columna de destilación reactiva y caudal de destilado ( $D$ ). Fuente: Tan y col. (1991).

$D, \text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$	45
$F, \text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$	150
Composición, $z$	
OL, %w : w	40
ONA, %w : w	60
2-ciclohexen-1-ona, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	3000
Tipo Condensador	Total
Tipo de Reboiler	Termosifón

La función objetivo son los costes de operación anuales, los costes derivados de los intercambiadores de calor, los costes de ciclohexanona perdida por autocondensación y el inmovilizado.

Estos últimos se calculan a partir de los parámetros constructivos de la columna.

El diámetro se calcula asumiendo que la velocidad del vapor está entre el 60 y el 80 por ciento de la velocidad mínima de arrastre (Novak y col., 1996):

$$A_t = 0.621(1 + RR) \cdot D \cdot \sqrt{\frac{M_D}{\rho_D^V}} \quad (5.61)$$

donde  $A_t$  es el área transversal de la columna en  $m^2$ ,  $RR$  es la razón de reflujo,  $M_D$  es la masa molecular media de la corriente de destilado, y  $\rho_D^V$  es la densidad molar del vapor que se alimenta al condensador en  $mol \cdot m^{-3}$ , que se calcula suponiendo que la mezcla vapor se comporta como un gas ideal a la temperatura y presión del piso inmediatamente inferior al condensador ( $T_1$  y  $P_1$ ):

$$\rho_D^V = \frac{P_1}{8.314 \cdot T_1} \quad (5.62)$$

Una vez conocida el área se calcula el diámetro de la torre  $d_{col}$ :

$$d_{col} = 2 \sqrt{\frac{A_t}{\pi}} \quad (5.63)$$

La altura de la columna se calcula asumiendo un espaciado de platos de 0.7 m:

$$h_c = 0.7 \cdot N_{total} \quad (5.64)$$

El coste de la carcasa de la columna (CSC), en \$/año, se puede estimar a partir de los valores de altura y diámetro (Oluji y col., 2006; Kiran y Jana, 2015):

$$CSC = \frac{M\&S}{280} 937.2 \cdot d_c^{1.066} \cdot h_c^{0.802} \cdot (c_{in} + c_m \cdot c_p) \quad (5.65)$$

donde los valores de  $M\&S = 1625.9$  y los coeficientes  $c_{in} = 2.18$ ,  $c_m = 3.67$  y  $c_p = 1.2$  se han tomado de Kiran y Jana (2015).



El coste de un piso de la columna (TC), expresado en \$/año, se puede estimar como:

$$TC = \frac{M\&S}{280} \cdot 97.2 \cdot d_{col}^{1.55} \cdot h_{col} \cdot (c_s + c_t + c_m) \quad (5.66)$$

donde los coeficientes toman los valores:  $c_s = 1$ ,  $c_t = 0$  y  $c_m = 1.7$  (Kiran y Jana, 2015).

El coste total de la columna es la suma del coste de la carcasa de la columna, y el coste de los pisos que la componen.

$$TCC = CSC + N_{trays} \cdot TC \quad (5.67)$$

El coste inmovilizado de los cambiadores expresados en en \$/año de calor se estima con las ecuaciones:

$$HEC_{Reb} = \frac{M\&S}{280} \cdot 1799.00 \cdot A^{0.65} \quad (5.68)$$

$$HEC_{cond} = \frac{M\&S}{280} \cdot 1799.00 \cdot A^{0.65} \quad (5.69)$$

donde el área de intercambio de calor se calcula a partir de la Ecuación de diseño 5.70, que es función del calor intercambiado (Q), la diferencia de temperaturas entre la entrada y la salida ( $\Delta T$ ) y el coeficiente global de transmisión de calor (U). El coeficiente global de transferencia de calor se considera constante e igual a  $1200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , para el reboiler de tipo termosifón y el condensador respectivamente (Incropera y DeWitt, 1999).

$$A_{ic} = \frac{q}{U \cdot \Delta T} \quad (5.70)$$

Los costes de inmovilizado son la suma del coste de la columna y de los cambia-

dores de calor.

$$IC = TCC + HEC_{cond} + HEC_{reb} \quad (5.71)$$

Los costes operativos hacen referencia al gasto en tres partidas: el gasto de vapor de agua en el reboiler, el gasto de agua de refrigeración del condensador, y la pérdidas de materia prima debido a la autocondensación de ciclohexanona, las cuales se deben cuantificar como la cantidad de dímero que se forma debido a la reacción improductiva. Asumiendo que el coste del vapor es 17 \$/t, el de agua de refrigeración 0.06 \$/t (Novak y col., 1996) y el de ciclohexanona de 2500 \$/t (Tecnon Orbichem Enterpraise, 2016), los costes de operación se pueden calcular como:

$$OC = 17 \cdot 10^{-3} \cdot m_v + 0.06 \cdot 10^{-3} \cdot m_{cw} + 2500 \cdot 10^{-3} \cdot m_{ONE,perdida} \quad (5.72)$$

los servicios de agua de condensación  $m_{cw}$ , y vapor de calefacción se calculan  $m_v$  como se describe en el Anexo D. La masa de ciclohexanona perdida por la reacción improductiva se calcula a partir de la cantidad de dímero generado que abandona la columna por el fondo, con la Ecuación 5.73.

$$m_{ONE,perdida} = 2 \cdot B \cdot x_{B,D} \cdot 98 \quad (5.73)$$

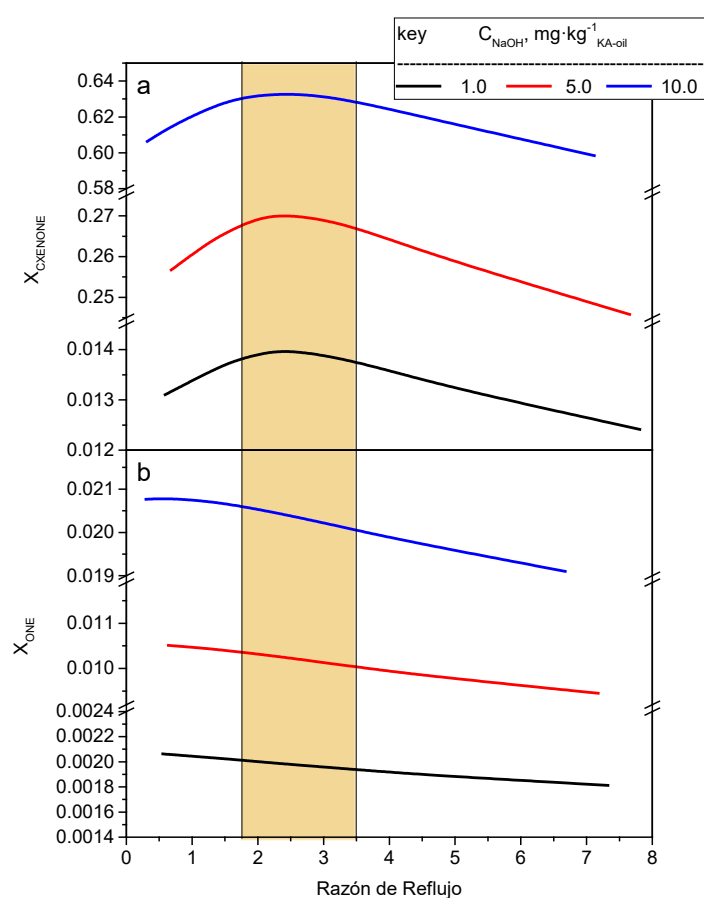
En este trabajo se define el coste total por unidad de producto que abandona la rectificación reactiva por cabeza de columna, teniendo en cuenta que opera 8000 h anuales:

$$TUC = \frac{OC \cdot 8000 + IC}{D \cdot x_{D,ONE} \cdot 8000} \quad (5.74)$$

### 5.4.1. Estudio del efecto de las variables.

La principal desventaja de la optimización con algoritmos MINLP es el tiempo de ejecución de los programas, que aumenta de manera exponencial cuando aumentan los intervalos de las variables estudiadas (Schmidt-Traub y Gorak, 2007). A fin de acotar al máximo dichos valores, y de servir como validación del problema, se estudia en primer lugar el efecto de las variables de operación.

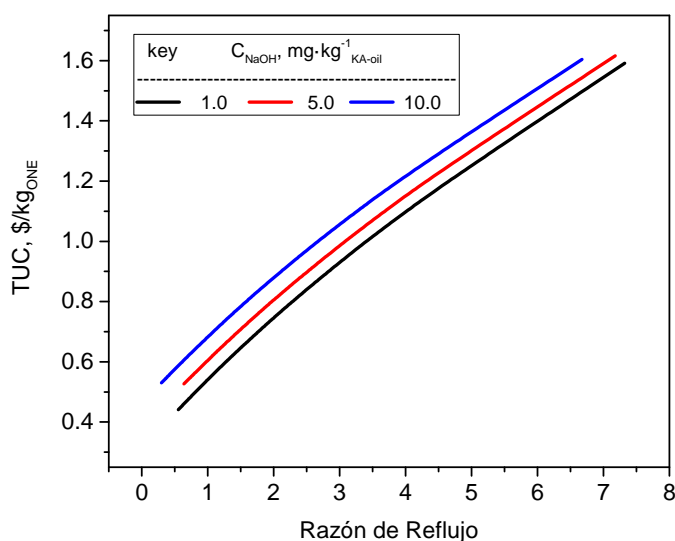
En primer lugar se representa en la Figura 5.43 la influencia de la razón de reflujo y de la concentración de NaOH alimentada a la columna sobre la conversión de 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona (calculadas con las Ecuaciones 5.59 y 5.60, respectivamente) cuando la columna opera con los valores mostrados en la Tabla 5.10.



**Figura 5.43:** Influencia de la concentración de NaOH y de la razón de reflujo de operación de la columna de de rectificación reactiva, con  $N_{trays} = 45$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $P_{alim} = 20$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  en a) conversión de 2-ciclohexen-1-ona y b) conversión de ciclohexanona.

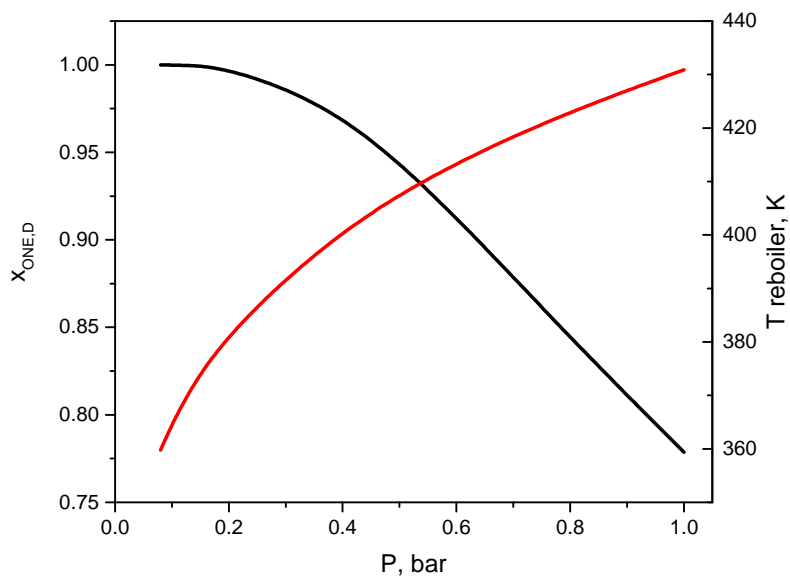
Como se observa en la Figura 5.43, la conversión de 2-ciclohexen-1-ona presenta un máximo en el intervalo de razones de reflujo de 1 a 3.5, para todas las concentraciones de NaOH. Mientras que la pérdidas de ciclohexanona por la reacción improductiva disminuyen al aumentar la razón de reflujo.

En la Figura 5.44, se representa el aumento del coste unitario total con la razón de reflujo, en función de la concentración de NaOH. Como puede verse al aumentar la concentración de catalizador aumentan las pérdidas de ciclohexanona por la reacción improductiva provocan que el coste aumente para la misma razón de reflujo.



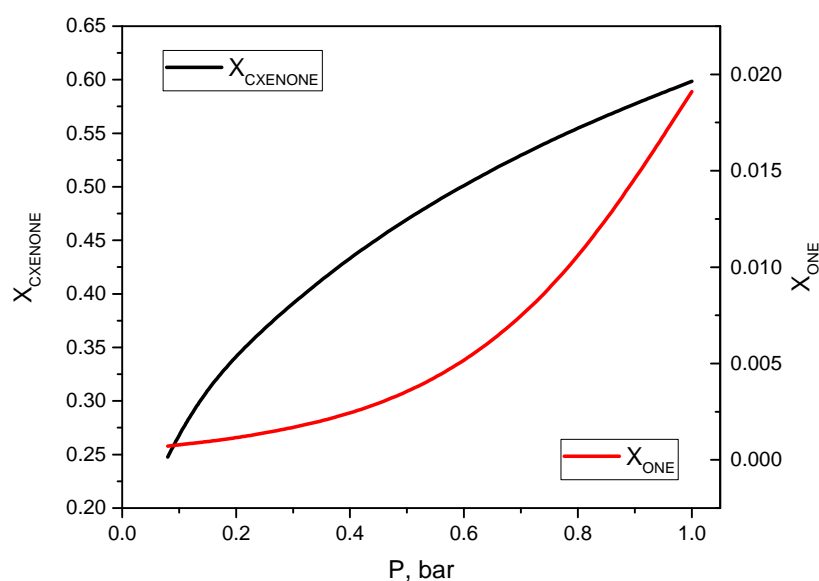
**Figura 5.44:** Influencia de la concentración de NaOH y de la razón de reflujo de operación de la columna de rectificación reactiva, con  $N_{trays} = 45$ ,  $P = 1$  bar,  $P_{alim} = 20$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  en los costes unitarios totales (TUC).

En las patentes de purificación de KA-oil (Tan y col., 1991) se recomienda trabajar con presiones de vacío para separar de manera más eficaz el ciclohexanol y la ciclohexanona. Como se ve en la Figura 5.45, cuanto menor es la presión mayor es la pureza de ciclohexanona en la corriente de cabeza alcanzándose valores superiores al 99.5 % para presiones en el intervalo de 0.08- 0.2 bar. Además, con la disminución de esta variable, la temperatura del reboiler disminuye y por tanto la temperatura de la columna (Figura 5.45).

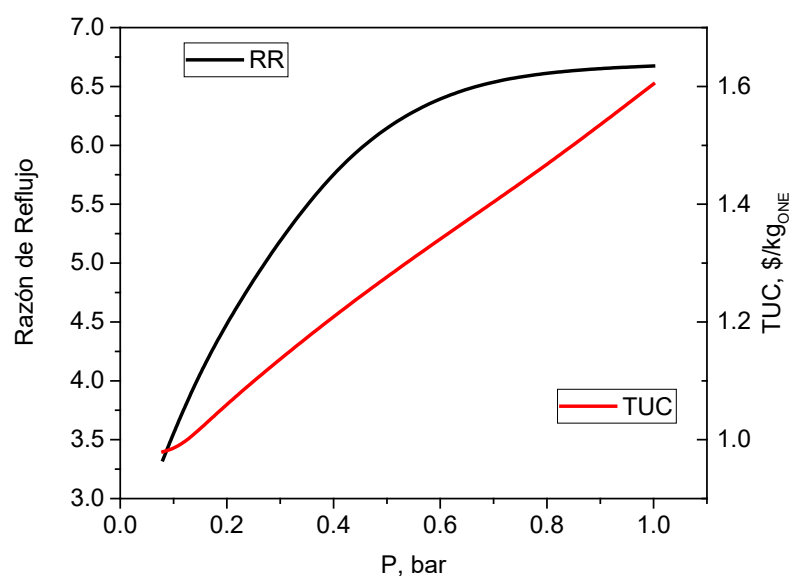


**Figura 5.45:** Influencia de la presión de la columna en la concentración molar de ciclohexanona en la corriente de cabeza y la temperatura del reboiler.  $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  y  $C_{CXENONE}^D = 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

En la Figura 5.46 se muestra el efecto de la presión en la conversión de 2-ciclohexen-1-ona y la conversión de ciclohexanona por autocondensación. La conversión de ambos compuestos es menor cuanto menor es la presión, sin embargo, como al disminuir la presión disminuye la temperatura del reboiler (ver Figura 5.45), la variación de presión afecta más a la conversión de ciclohexanona puesto que la energía de activación de la reacción de Michael entre la 2-ciclohexen-1-ona y la ciclohexanona es menor que la de la autocondensación de ciclohexanona. En la Figura 5.47 se muestra la variación de la razón de reflujo que supone una disminución del TUC.



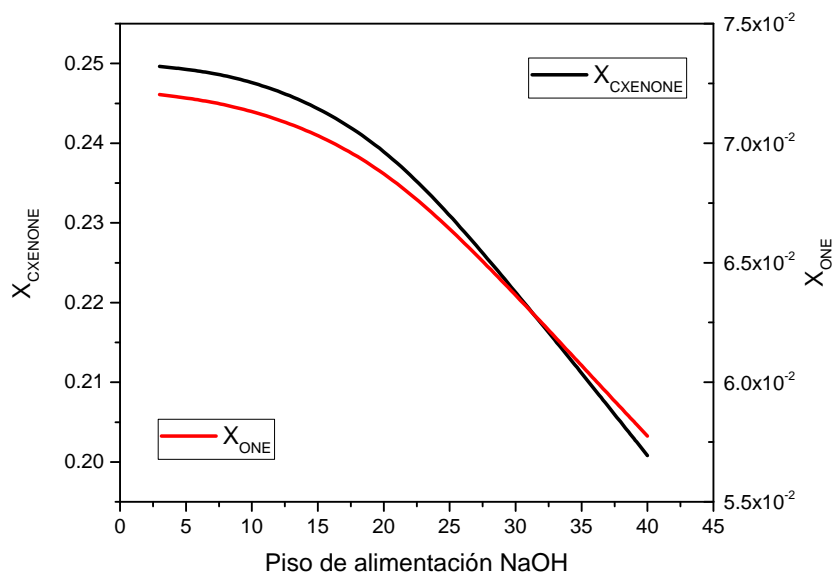
**Figura 5.46:** Influencia de la presión de la columna en la conversión de ciclohexanona y 2-ciclohexen-1-ona.  $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  y  $C_{CXENONE,D} = 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .



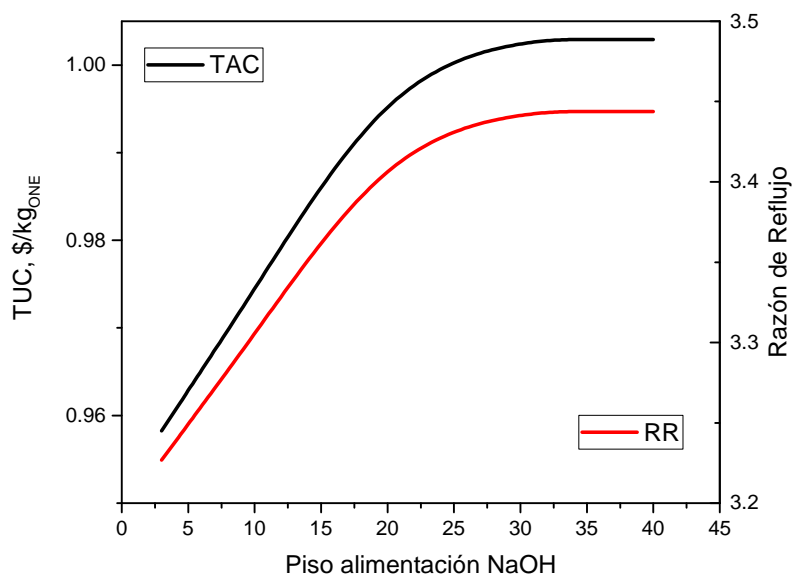
**Figura 5.47:** Influencia de la presión de la columna en la razón de reflujo y los costes totales unitarios (TUC).  $N_{trays} = 45$ ,  $C_{NaOH} = 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$ ,  $P_{alim} = 23$ ,  $P_{alim,NaOH} = 14$  y  $C_{CXENONE,D} = 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

El piso de alimentación de NaOH, determina el número de pisos donde la reacción tiene lugar. Como se ve en la Figura 5.48, la conversión de 2-ciclohexen-1-ona y de la ciclohexanona aumentan cuanto más arriba se alimenta el catalizador básico, sin embargo, la 2-ciclohexen-1-ona se ve más afectada que la ciclohexanona. Esto es

debido a la diferencia de energía de activación de ambas reacciones, puesto que la conversión de 2-ciclohexen-1-ona se ve más favorecida a temperaturas más bajas, es decir a posiciones de alimentación más cercanas del condensador.



**Figura 5.48:** Influencia de la posición de alimentación de NaOH en la conversión de 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona.  $N_{\text{trays}} = 45$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{\text{KA-oil}}^{-1}$ ,  $P_{\text{alim}} = 23$ , y  $C_{\text{CXENONE},D} = 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $P = 0.1 \text{ bar}$ .



**Figura 5.49:** Influencia de la posición de alimentación de NaOH en la razón de reflujo y los costes totales unitarios (TUC).  $N_{\text{trays}} = 45$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{alim}} = 20$ ,  $P_{\text{alim,NaOH}} = 14$  y  $C_{\text{CXENONE}}^D = 15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $P = 0.1 \text{ bar}$ .

La minimización de la función objetivo TUC se realiza, teniendo en cuenta las restricciones de la Tabla 5.11. En esta tabla se muestran los intervalos de las variables continuas (concentración de catalizador, razón de reflujo y concentración de catalizador) y las variables cuyo valor sólo puede ser un valor natural (Integer) 0 ó 1. Además, estas últimas tienen que cumplir como restricción las Ecuaciones 5.56, 5.57 y 5.58.

#### 5.4.2. Valores óptimos de operación.

La minimización de la función objetivo TUC se realiza, teniendo en cuenta las restricciones de la Tabla 5.11. En esta tabla se muestran los intervalos de las variables continuas (concentración de catalizador, razón de reflujo y concentración de catalizador) y las variables cuyo valor sólo puede ser un valor natural (Integer) 0 ó 1. Además, estas últimas tienen que cumplir como restricción las Ecuaciones 5.56, 5.57 y 5.58.

**Tabla 5.11:** Restricciones empleadas en los algoritmos de optimización MINLP.

Parámetro	Tipo de Valor	Intervalo	
		Inf.	Sup.
$\alpha_p$	Integer	0	1
$\beta_p$	Integer	0	1
$\delta_p$	Integer	0	1
Presión, bar	Continuo	0.08	0.2
Razón de Reflujo	Continuo	1.5	3.5
$C_{NaOH}, mmol \cdot kg_{KA-oil}^{-1}$	Continuo	1	400
Número de pisos <sup>a</sup>	Integer	3 <sup>b</sup>	45
Funciones de restricción.			
$\sum_{p=1}^{N_{rect}} \alpha_p$ (Ec. 5.56)		1	
$\sum_{p=1}^{N_{strip}} \beta_p$ (Ec. 5.57)		1	
$\sum_{p=1}^{N_{trays}} \delta_p$ (Ec. 5.58)		1	
$C_{CXENONE}, mg \cdot kg_{ONA}^{-1}$		<15	
$C_{ONE}, \%$		>99.5	

<sup>a</sup> Este valor se modifica variando la longitud de los vectores  $\alpha_p$  y  $\beta_p$

<sup>b</sup> El número mínimo de pisos es 3: el piso de alimentación, un piso de la etapa de rectificación y un piso de la etapa de stripping.

La optimización MINLP para las variables entrada de la Tabla 5.10, arroja los



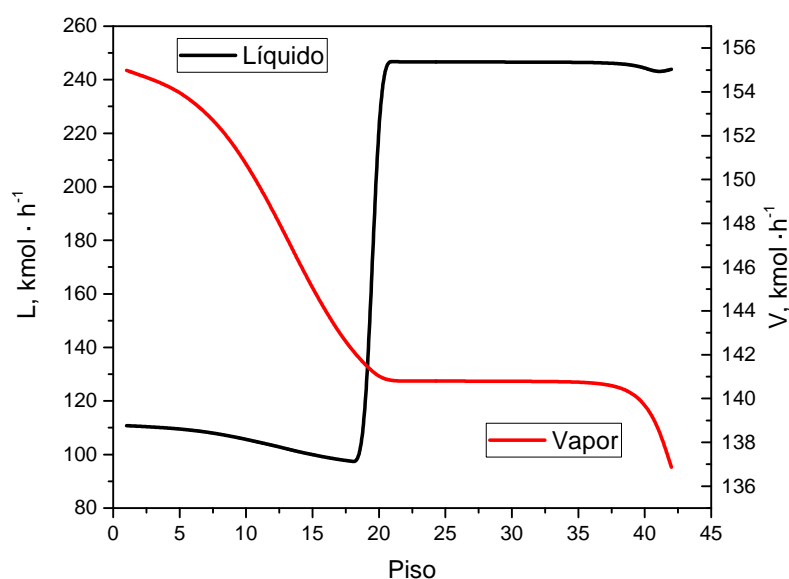
resultados de las condiciones óptimas y de los parámetros de diseño de la columna de rectificación que se resumen en la Tabla 5.12. Como puede verse se consiguen costes de 0.76 \$ por cada kilogramo de ciclohexanona producido, con concentraciones de 2-ciclohexen-1-ona inferior a  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Tabla 5.12:** Valores óptimos de las variables de operación y diseño de la columna cuando opera con los valores de caudal de alimentación y caudales de salida de la Tabla 5.10.

Parámetros	Valor
Presión, <i>bar</i>	0.12
$C_{CXENONE}, \text{mg} \cdot \text{kg}_{ONA}^{-1}$	15
$C_{ONE}, \%$	99.56
Razón de Reflujo (RR)	2.52
TUC, $\$ \cdot \text{kg}_{ONE}$	0.76
$C_{NaOH}, \text{mmol} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$	33.1
Nstrip	21
Nrect	19
Ntrays	41
Piso alimentación NaOH	4
$d_{col}, m$	2.31

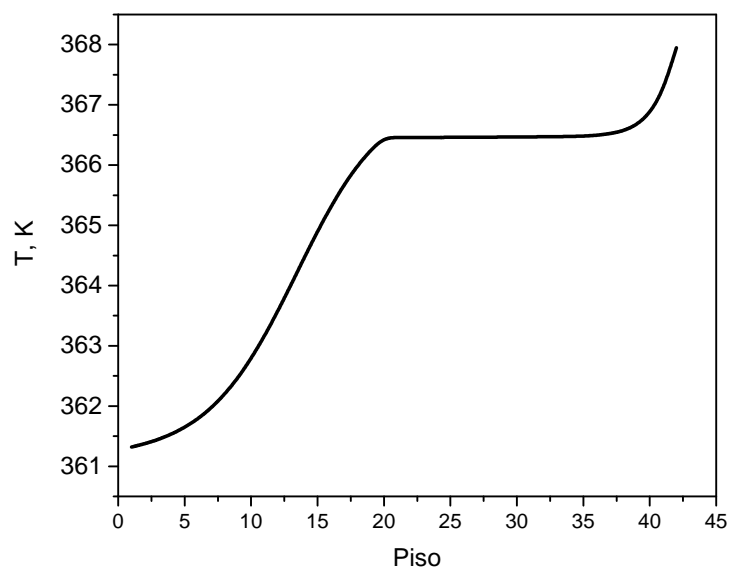
En las condiciones de operación de las Tablas 5.12 y 5.10, se han calculado los perfiles de caudales molares de vapor y líquido (Figura 5.50, temperatura (Figura 5.51), composiciones másicas de las corrientes de vapor y líquido de salida de cada etapa de equilibrio para la ciclohexanona y el ciclohexanol (Figura 5.52), para 2-ciclohexen-1-ona (Figura 5.53), y los productos de reacción, los dímeros generados por la autondensación de ciclohexanona y las dionas producidas por la reacción de Michael entre la ciclohexanona y la 2-ciclohexen-1-ona (Figura 5.54).

En la Figura 5.50, se muestran los caudales molares de vapor y líquido que salen de cada etapa de equilibrio,, como puede verse existe un perfil ya que debido a la existencia de reacción química no se puede considerar que los caudales molares de vapor y líquido sean constantes en cada etapa, si no que se calculan con el balance de materia total en masa. El perfil de líquido presenta un salto en el piso de alimentación (20), debido a que la corriente de KA-oil alimentada se hace en estado líquido.



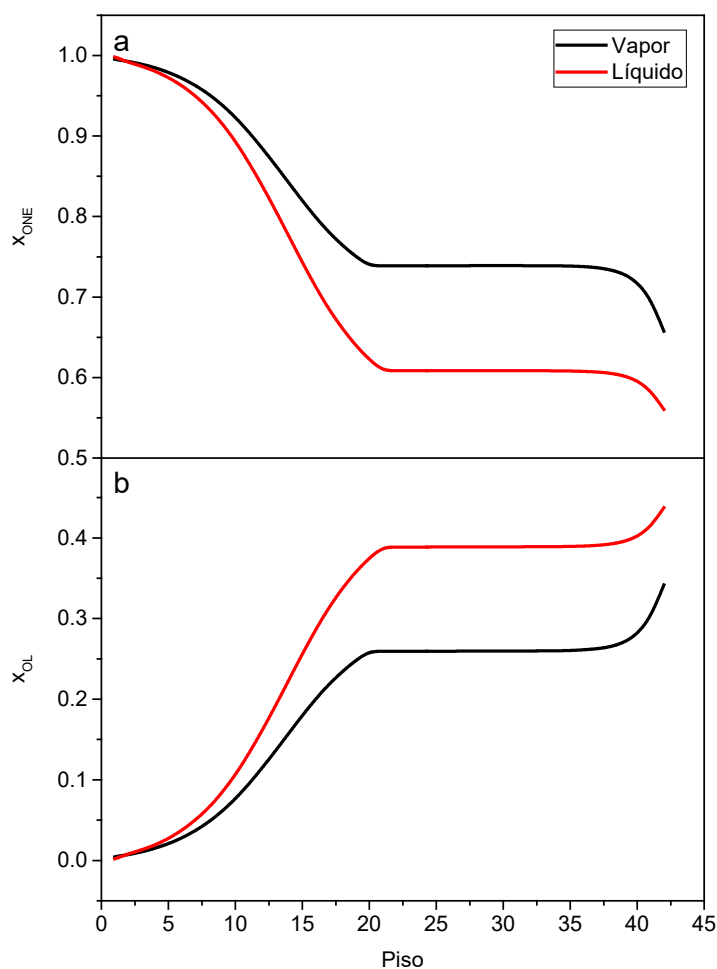
**Figura 5.50:** Perfiles de caudal molar de vapor y de líquido en la columna de rectificación que opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12.

Los perfiles de temperaturas, Figura 5.51, del líquido y del vapor, coinciden ya que en cada etapa de la columna se llega al equilibrio.



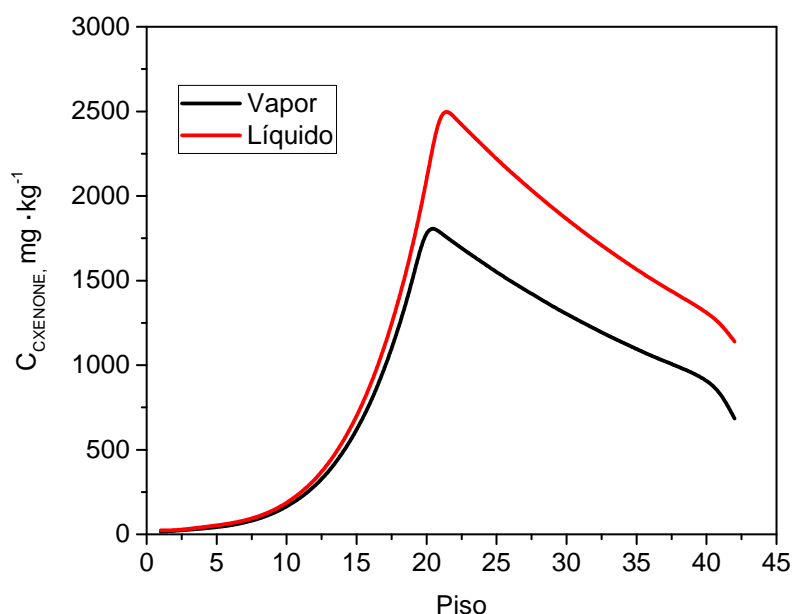
**Figura 5.51:** Perfiles de temperatura en la columna de rectificación que opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12.

La composición másica de ciclohexanona y ciclohexanol (Figura 5.52), presentan tendencias similares, sin embargo la composición del vapor para el más volátil (ciclohexanona con punto de ebullición de 156 °C), es más rica en este compuesto, mientras que para el más pesado (ciclohexanol 161°C) ocurre lo contrario.



**Figura 5.52:** Perfiles de composición másica para el líquido y vapor de: a) ciclohexanone b) ciclohexanol en la columna de rectificación que opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12.

La composición másica de 2-ciclohexen-1-ona en las corrientes de líquido y vapor que salen de cada etapa de equilibrio presentan el perfil de la Figura 5.53. Como puede verse su composición en el líquido y el vapor disminuyen a medida que se alejan del piso de alimentación, esto es debido a la reacción de condensación de Michael.



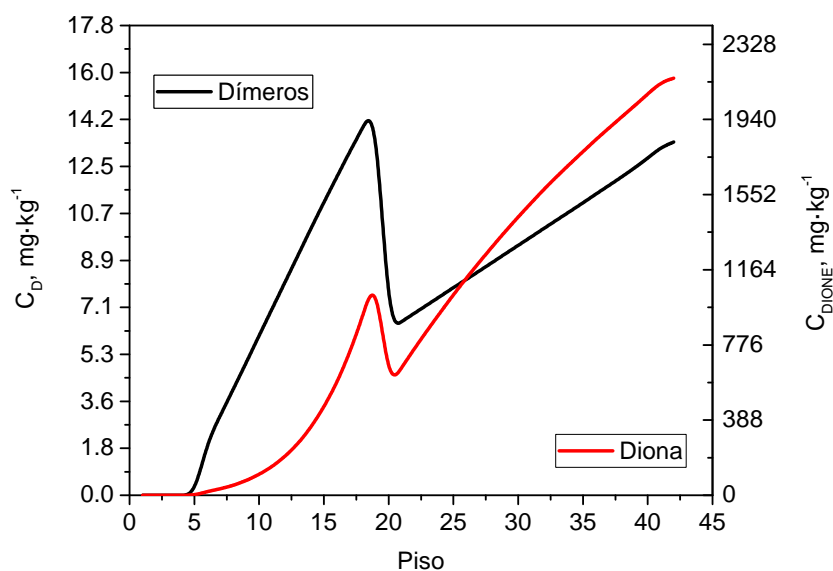
**Figura 5.53:** Perfiles de composición másica de 2-ciclohexen-1-ona en el vapor y el líquido en cada etapa de la columna de rectificación cuando opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12.

Los perfiles de composición de ciclohexanona, ciclohexanol (Figura 5.52) y temperatura (Figura 5.51) presentan una zona constante entre las etapas de equilibrio 20 y 32, sin embargo, estas etapas son necesarias para conseguir la disminución de la concentración de 2-ciclohexen-1-ona en cabeza, tal y como se muestra en la Figura 5.53, en esta zona de la columna la 2-ciclohexen-1-ona reacciona disminuyendo su concentración en las corrientes de líquido y de vapor.

En cuanto a los productos de reacción, en la Figura 5.54 se observa que en los pisos del 1-4 no ha reacción, ya que esta tiene lugar a partir del pisos en el que se alimenta la corriente de NaOH, y que la concentración de ambos aumenta a medida que aumenta el número de pisos de reacción. Los perfiles de líquido y vapor presentan un máximo de concentración que coincide con el piso donde se alimenta la corriente de KA-oil.

**Tabla 5.13:** Composición másica de las corrientes de destilado (D) y residuo (B) de la columna de rectificación cuando opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12.

	D	B
ONA	0.995	0.434
OL	0.005	0.562
Agua	97	2
CXENONE, $mg \cdot kg^{-1}$	15	408
Dímeros, $mg \cdot kg^{-1}$	0	75
Diona, $mg \cdot kg^{-1}$	0	7463
T, K	369.34	361.27



**Figura 5.54:** erfiles de composición másica de dímeros y diona en el líquido en cada etapa de la columna de rectificación cuando opera en las condiciones descritas en las Tablas 5.10 y 5.12.

En la Tabla 5.13, se recogen las composiciones y las condiciones de las corrientes de salida de la columna. Comparando la composición del producto de autocondensación de ciclohexanona y de condensación entre la ciclohexanona y la 2-ciclohexen-1-ona del líquido que sale del piso 42 (14 y 2153  $mg \cdot kg^{-1}$ , respectivamente), representados en la Figura 5.54, con la composición de la Tabla 5.13, se observa que en el reboiler tiene lugar gran parte de la reacción, debido a la cantidad de líquido en el mismo.

## CAPÍTULO 6

---

### Resultados y Discusión.

---

En este capítulo se recogen los resultados y discusión estructurada en las cinco publicaciones indexadas en el JCR:

*Artículo 1:* Kinetic of alkali catalyzed self-condensation of cyclohexanone.

*Artículo 2:* Kinetic model of catalytic self-condensation of cyclohexanone over Amberlyst 15.

*Artículo 3:* Kinetics of alkali-catalyzed condensation of impurities in the cyclohexanone purification process.

*Artículo 4:* Vapor-Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation.

*Artículo 5:* Modelling of a Reactive Distillation in the production process of high purity Cyclohexanone to produce caprolactam.



---

## Artículo 1

---

***Título/title:*** Kinetic of alkali catalyzed self-condensation of cyclohexanone.

***Autores/Authors:*** Lorenzo, D., Santos, A., Simón, E., Romero, A.

***Índice de impacto/ Impact Index (JCR):*** 2.60

***Revista/Journal:*** Industrial and Engineering Chemistry Research 52 (6), pp. 2257-2265.

***Citas (2016)/cited by:*** 9.

***Año de publicación/ publication year:*** 2013.



# Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone

David Lorenzo, Aurora Santos, Ernesto Simón, and Arturo Romero\*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

## Supporting Information

**ABSTRACT:** A kinetic model to describe the dimer formation (D) in the process of cyclohexanone self-condensation was developed, including different variables such as temperature, catalyst concentration and equilibrium concentrations. Basic catalytic self-condensation of cyclohexanone in the liquid phase was conducted in a batch reactor by using sodium hydroxide as catalyst ( $C_{NaOH}$  values from 1.6 to 30.0 mmol/kg). The reaction temperature was varied from 127 to 149 °C; to study the equilibrium conditions, the temperature was varied from 100 to 160 °C. Cyclohexanone conversions up to 80% were reached. Dimers, trimers, and tetramers from consequent-parallel condensation reactions were identified and quantified by gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS). Three dimer species were found: the adduct 1'-hydroxy-[1,1'-bicyclohexyl]-2-one (D1) is first formed, and then, this compound is in situ dehydrated, yielding an isomeric mixture of reaction products, namely, 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D3), being D2 the main dimer formed. Under all the tested experimental conditions, trimer and tetramer concentrations were obtained in traces. A lumped specie D was defined as the sum of all dimers. The effect of water on the cyclohexanone conversion and selectivity was also studied. To achieve this, several experiments were conducted at vacuum pressure to remove the formed water and at 10 bar to ensure that all the formed water remains in the reaction media. A remarkable influence of water content on the cyclohexanone conversion profiles was observed. Therefore, it had to be considered in the kinetic model. Reaction enthalpy was experimentally calculated and an endothermic reaction was determined ( $\Delta H_r^\circ = 59.2$  kJ/mol). The kinetic parameters were estimated by data fitting. The estimated activation energy of D formation was 132.6 kJ/mol. This kinetic model reproduces quite well the experimental results. Moreover, experimental data from other authors in literature can be also reasonably well predicted with the model developed.

## 1. INTRODUCTION

Cyclohexanone is an important intermediate of the chemical industry for the caprolactam and adipic acid manufacture, which are used in producing polyamide fiber in nylon textiles.<sup>1,2</sup> Cyclohexanone is also an important intermediate in the synthesis of pharmaceuticals and fine chemicals.

Cyclohexanone self-condensation is a side reaction in the caprolactam and adipic acid production processes,<sup>3</sup> as well as an intermediate reaction in the production of 2-phenylphenol. Cyclohexanone self-condensation is an aldol reaction; it is reversible and can be catalyzed by acidic or basic catalyst.

Cyclohexanone self-condensation takes place in several stages of caprolactam production, such as in the cyclohexylhydroperoxide decomposition with aqueous caustic,<sup>4</sup> in the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone<sup>5,6</sup> or during cyclohexanone purification by using an alkali metal hydroxide<sup>7</sup> or a salt of sulphurous acid,<sup>8</sup> as catalyst.

On the other hand, cyclohexanone and cyclohexanol can be recovered from waste of caprolactam manufacture by hydrolysis of condensation products from cyclohexanone self-condensation.<sup>9</sup>

While cyclohexanone condensation is a non-desirable reaction in the previous steps, cyclohexanone self-condensation is the first stage in the industrial synthesis of 2-phenylphenol.<sup>10,11</sup> 2-Phenylphenol is one of the most important fine chemical industrial products derived from cyclohexanone and is widely used as fungicide, antiseptic, assistant agent in dyeing, surface activator, and thermal stabilizer. Cyclohexanone is condensed by an acid or basic catalyst in the phase liquid at atmospheric

pressure to form 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (dimers). Both dimers are separated from the reaction mixture by distillation and then dehydrogenated in the range 300–400 °C, in the presence of a Pt<sup>12</sup> or Pd catalyst.<sup>13</sup> The reaction series are shown in Scheme 1.

From an economic point of view, the cyclohexanone self-condensation reaction is desirable when 2-phenylphenol is produced.<sup>14</sup> By contrast, it is desirable to minimize the amount of these dimers in the caprolactam production because this implies a raw material loss.

In the cyclohexanone self-condensation, the adduct 1'-hydroxy-[1,1'-bicyclohexyl]-2-one (D1) is first formed, and then, this compound is in situ dehydrated, yielding an isomeric mixture of reaction products, namely, 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D3), as shown in Scheme 2:

Self-condensation products of cyclohexanone were first produced by Wallach.<sup>15</sup> Since then, numerous methods for the preparation of dimers have been reported. Most of these methods used strong mineral acids,<sup>15</sup> ion exchange resins,<sup>16</sup> and heterogeneous catalytic methods.<sup>18</sup> In the same way, the dimer quantification is usually reported,<sup>7–10,17</sup> but few works distinguished both isomers.<sup>17</sup> The isomer ratio D2 to D3 was

Received: November 21, 2012

Revised: January 18, 2013

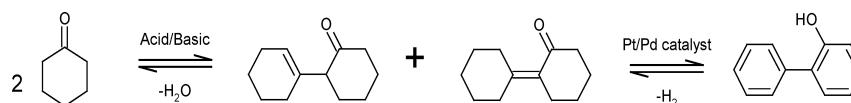
Accepted: January 22, 2013

Published: January 22, 2013

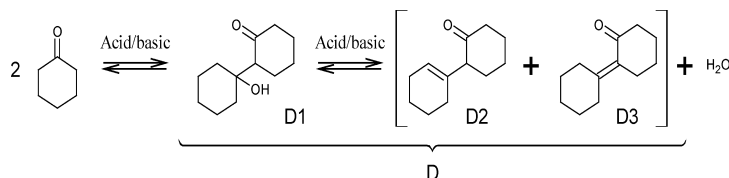


## Industrial &amp; Engineering Chemistry Research

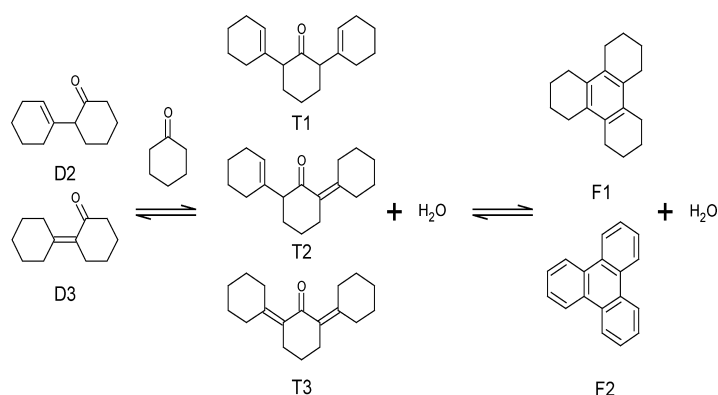
## Article

 Scheme 1. Production of *o*-Phenyl-phenol from Cyclohexanone


Scheme 2. Dimers Formation in the Cyclohexanone Self-Condensation Reaction



Scheme 3. Three (T) and Four (F) Rings Condensed Products in the Cyclohexanone Self-Condensation Process



found about 9:1, by using phosphorus pentoxide and pyrophosphoric acid, as catalysts.<sup>19</sup> In contrast, the adduct D1 was only described in the reaction mechanism.<sup>16–18</sup>

Byproducts from the complex of consequent-parallel reactions are generated when cyclohexanone self-condensation takes place under severe operating conditions, such as strong catalyst acidity or basicity, higher temperature, or catalyst concentration. The identified products of the self-condensation reaction can be found in Scheme 3.<sup>18,19</sup>

Different yields of dimer formation from cyclohexanone self-condensation under diverse operating conditions, already reported in the literature, are summarized in Table SI-1 of the Supporting Information. To compare the reported results, cyclohexanone conversion was defined as

$$X_{\text{ONE}} = \frac{W_{\text{ONEo}} - W_{\text{ONE}}}{W_{\text{ONEo}}} \quad (1)$$

with  $W$  being the mass concentration. The dimer mass yield considered the sum of both isomers and was also defined as

$$Y_{\text{D}} = \frac{W_{\text{D2}} + W_{\text{D3}}}{W_{\text{ONEo}}} \quad (2)$$

As can be found in Table SI-1 (Supporting Information), potassium<sup>17–19</sup> and sodium<sup>17,19</sup> hydroxides were used in the homogeneous phase as basic catalysts. Solid-acid catalysts such as ion-exchange resin (amberlyst)<sup>16</sup> and alumina<sup>10</sup> were also used, but in the heterogeneous phase. Both types of basic and acid catalysts were tested at temperatures lower than 210 °C and at atmospheric pressure. Meanwhile, the noncatalytic

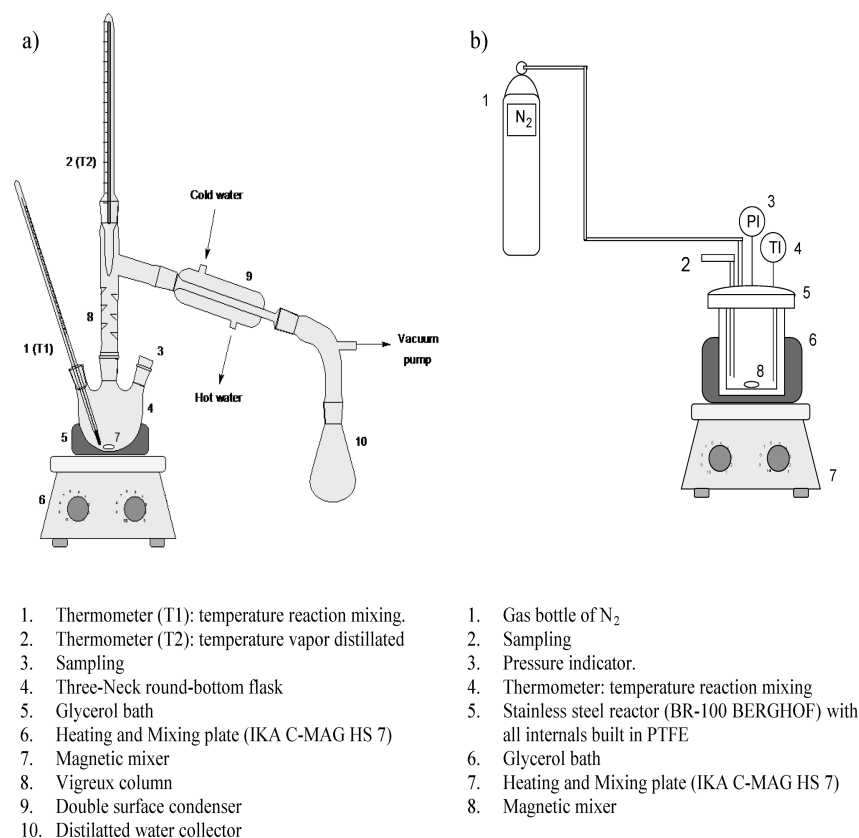
reaction, tested in literature, was conducted at higher pressures and temperatures, obtaining very low dimer yields.<sup>20</sup>

A few authors have studied the kinetic of cyclohexanone self-condensation reaction. In these works, ion exchange resins<sup>16</sup> and  $\gamma$ -alumina<sup>10</sup> were used as heterogeneous acid catalysts.<sup>21</sup> For the kinetic equation of the reaction, Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) models were proposed. These interesting works took into account the inhibition effect of water on the reaction rate because of the adsorption phenomena, but they did not include the reverse reaction in the kinetic model. Sodium hydroxide<sup>17</sup> was also used as a basic catalyst (in the concentration range 1–10 wt %). In that case, an elementary irreversible kinetic model for cyclohexanone self-condensation in the homogeneous phase to adduct D1 was only provided.

To our best knowledge, the kinetic models for cyclohexanone self-condensation to dimers found in the literature do not consider the reverse reaction. Therefore, in the present work, a detailed kinetic model to describe the cyclohexanone self-condensation reaction will be proposed and validated by using sodium hydroxide as catalyst. This model includes the most important variables affecting both the direct and reverse reactions. Furthermore, the product distribution D1, D2, and D3 will be deeply analyzed.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Chemicals and Catalyst.** Cyclohexanone (Fluka, catalog no. 29135); 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, cont. ca. 10% 2-cyclohexylidencyclohexanone (Alfa Aesar, catalog no. L09798); (1,1'-bicyclohexyl)-1,1'-diol (Aldrich, catalog no.



**Figure 1.** Experimental setup: (a) runs 1–9 carried out with water distillation ( $P < 1$  bar); (b) runs 10–14, 11R, and 13R, without water distillation.  $P = 10$  bar.

S680354); dodecahydrotriphenylene, 99% (Aldrich, catalog no. 106518) and 1-4-benzodioxane (Aldrich, catalog no. 179000) were used as reactants or standards. Sodium hydroxide pellets, purity in the range 98–100.5 wt % (Riedel-de Haën, catalog no. 06203), were used as the catalyst.

**2.2. Catalytic Activity Runs.** Catalytic cyclohexanone self-condensation in the liquid phase was conducted in a discontinuous stirring batch reactor, in a thermostatted glycerin bath, in order to maintain a constant temperature. Depending on the operating pressure, two experimental setups were used. For runs conducted at a pressure under 1 bar, the experimental setup is similar to the one shown in Figure 1a. In this case, a three-neck round-bottom flask made of PTFA, with a total volume of 250 mL, was used. For runs conducted at 10 bar pressure, the used experimental setup is schematized in Figure 1b. In this case, a stainless steel reactor (BR-100 Berghof) with all internals built in PTFE was used.

In all runs, a volume of 100 g of pure cyclohexanone ( $C_{\text{ONE}_0} = 10190$  mmol/kg) was added. The catalyst concentrations were 1.6, 12.5, and 30 mmol/kg. Before starting the run, cyclohexanone was heated under stirring until reaction temperature and the catalyst was powdered. Once the catalyst had been powdered, the sample was put in the desiccator. Afterward, the catalyst was added.

To ensure the perfect mixing, agitation at a medium-high level was kept. After the catalyst was added, the reactor was closed and pressurized. Nitrogen from a gas bottle was fed to the reactor to reach the desired pressure, 10 bar. In contrast, to

reach the vacuum pressure, the reactor was connected to a high-precision vacuum pump (KNF Laboport) and the distillate was collected in a trap.

The operating temperatures were 127, 138, and 149 °C. The reaction does not take place at temperatures lower than 100 °C. Temperatures above 150 °C were not used in order to avoid a significant evaporation of cyclohexanone from the reactor. Moreover, the reaction extent was negligible in absence of catalyst.

The experimental conditions for all runs are summarized in Table SI-2 of the Supporting Information. These runs were divided into three experimental sets. The first experimental set corresponds to runs 1–9, conducted at pressure slightly under 1 bar. The operating pressures are also provided in Table SI-2 (Supporting Information). A certain reflux of ONE was noticed, being the temperature indicated by thermometer T2, in Figure 1a, about 95 °C. Therefore, the water could be removed from the reactor by distillation. The liquid evaporated from the reactor (water and ONE) was also collected, and the amount of distilled ONE was in all cases less than the 5% of the initial cyclohexanone concentration added to the reactor. Therefore, the evaporation of ONE can be neglected. Equilibrium was not reached at these experimental conditions due to the water removal in the media.

The second experimental sets were conducted to experimentally obtain the equilibrium constant of cyclohexanone self-condensation reaction to dimer. Runs from 10 to 14 were performed at high pressure and by using a catalyst

concentration of 30 mmol/kg in the temperature range from 127 to 160 °C. To avoid the removal of the formed water, the operating pressure was fixed at 10 bar.

The equilibrium stage was reached at 3 h, when a constant composition of cyclohexanone and dimers concentrations was obtained.

The third experimental sets were carried out by repeating runs 11 and 13 (runs 11R and 13R, respectively). To study not only the equilibrium but also the evolution of reactant and products, the samples were collected at different reaction times.

Duplicate tests were performed, and the average values were used for figures with an experimental error lower than 5%. All the runs were stopped at 7 h of reaction. The samples at different reaction times were collected and analyzed by gas chromatography.

**2.3. Analytical Methods.** Cyclohexanone concentration was determined by gas chromatography with flame ionization detection (GC/FID) (HP 6890). A semicapillary HP-50+ column (15 m × 0.53 mm Øi. × 1 µm) was used. Dimers and condensation products containing three and more rings were identified and quantified by gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS) (HP 6890N MSD 5975B). A HP-5 column (30 m × 0.32 mm Øi. × 0.25 µm) was used for the analyses of these compounds. For both cases, 1,4-benzodioxan was used as the ISTD for calibration. The identified compounds not available as commercial products such as 1'-hydroxy-1,1'-bi[cyclohexyl]-2-one and trimers were assigned to the response of (1,1'-bicyclohexyl)-1,1'-diol and 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone, respectively. Water content was measured by volumetric titration method by using a Karl Fischer Titrator (Crison TitroMatric KF).

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

**3.1. Products Distribution.** The influence of temperature and catalyst concentration on cyclohexanone conversion and product distribution was first studied. Results of runs 1–9, carried out at pressure lower than the atmospheric one in order to eliminate the water produced, are shown in Figures 2–4.

The main reaction products were dimers (1'-hydroxy-1,1'-bi(cyclohexyl)-2-one as D1, 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone as D2, and 2-cyclohexylidenecyclohexanone as D3), trimers (2,6-di(1-cyclohexenyl)cyclohexanone as T1 and 2,6-dicyclohexylidenecyclohexanone as T2) and tetramers (dodecahydrotriphenylene as F1), which were identified and quantified by GC/MS.

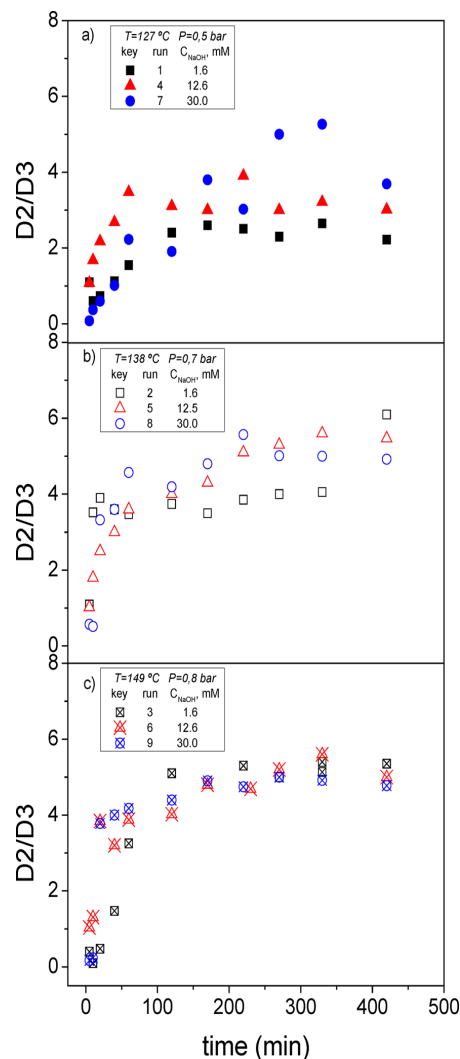
Selectivity of dimer D2 to dimer D3 ( $S_1$ ) and adduct D1 to sum of D2 + D3 ( $S_2$ ) were calculated as

$$S_1 = \frac{C_{D2}}{C_{D3}} \quad (3)$$

$$S_2 = \frac{C_{D1}}{C_{D2+D3}} \quad (4)$$

where  $C_{Dj}$  is the dimer concentration (mmol/kg).

Selectivity of the obtained products is also shown in Figures 2 and 3. As can be seen in Figure 2, cyclohexanone self-condensation reaction is selective to 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone (D2) formation, which is in agreement with different results reported in literature.<sup>22</sup> In this sense, selectivity of D2 to D3 ( $S_1$ ) quickly trends to a constant value, about 5, independently of the catalyst concentration or the temperature used. These results suggest that an increase of the temperature

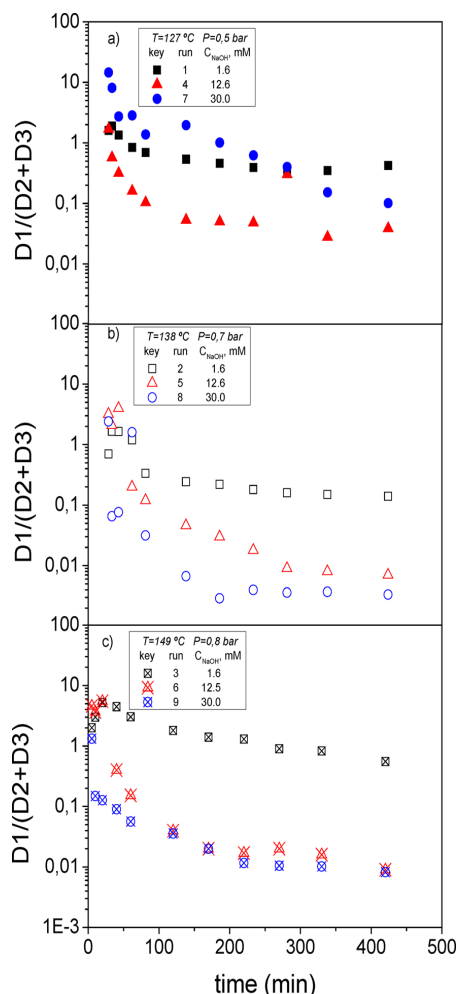


**Figure 2.** Selectivity of D2 to D3 vs reaction time obtained in runs 1–9. (a) 127 °C; (b) 138 °C; and (c) T = 149 °C. Runs in Table SI-2 of the Supporting Information.

or catalyst concentration in the evaluated range does not significantly modify the ratio of isomers formed.

Figure 3 shows selectivity ( $S_2$ ) of D1 to the sum of D2 + D3 for (a) different catalyst concentrations and (b) different reaction temperatures.  $S_2$  profiles presented similar trends for all runs. D1 reacts yielding D2 and D3, because it is the first intermediate and it presents a typical concentration evolution of series reactions. Furthermore, its concentration rises as temperature or catalyst concentration increases. The results also show that  $S_2$  profiles decrease with the reaction time, due to the main evolution of D1 to D2 + D3. Moreover, the higher the catalyst concentration or the temperature is, the lower the selectivity  $S_2$  for a fixed reaction time is. The  $S_2$  values obtained in runs 1–9 evolve quickly to values considerably lower than the unity, because D1 concentration is only significant at the early stages, when the reaction temperature or the catalyst concentration are high enough.

Three- (T1 + T2) and four- (F1 + F2) ring condensation compounds were also produced at low amounts. Specifically,



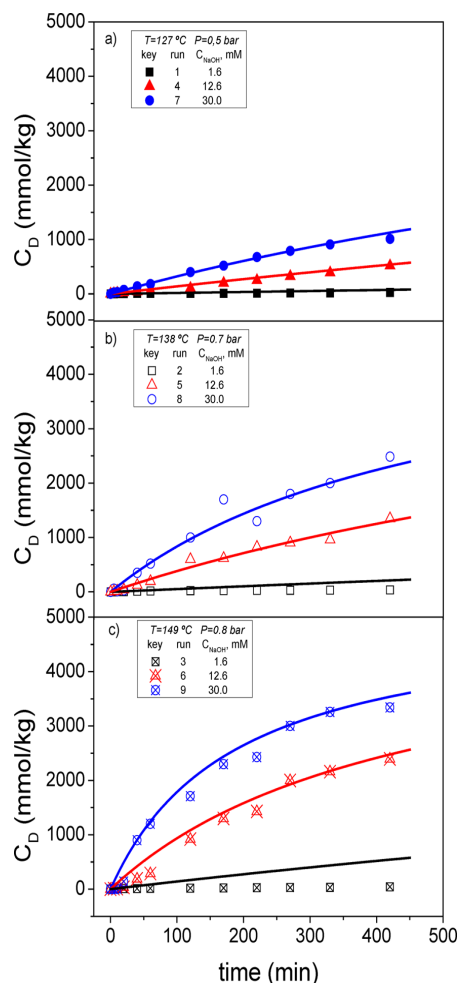
**Figure 3.** Selectivity of D1 to sum of D2 and D3 vs reaction time obtained in runs 1–9. (a) 127 °C; (b) 138 °C; and (c)  $T = 149$  °C. Runs in Table SI-2 of the Supporting Information.

trimers and tetramers production were less than 5% of the sum of dimers in all runs. Furthermore, tetramers were produced in lower extent than trimers. In this sense, dodecahydrotriphenylene (F1) concentration reaches 50 mg/kg under severe operating conditions (149 °C and 30 mmol/kg) and at high reaction time.

**3.2. Influence of Temperature and Catalyst Concentration.** Taking into account the product distribution shown in Figures 2 and 3, a lumped specie D has been proposed as the only product obtained in the self-condensation of cyclohexanone, being defined as the sum of all dimers:

$$D = D1 + D2 + D3 \quad (5)$$

D concentration profiles in the absence of water vs reaction time, at different reaction temperatures and catalyst concentrations, are shown as symbols in Figure 4. As can be seen, an increase of the reaction temperature or catalyst concentration produces higher dimer formation. Furthermore, it is important to mention that equilibrium was not totally achieved because water was removed at the same time that it was formed. The expected tendency would be a maximum of the dimer concentration, followed by an important decrease, caused by

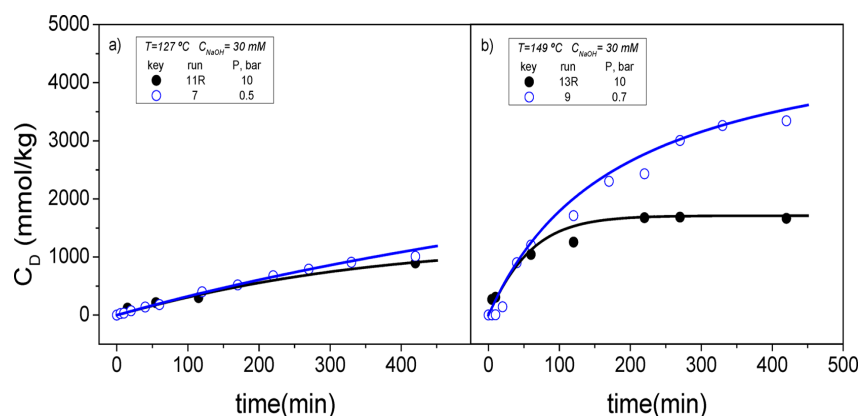


**Figure 4.** D concentration vs reaction time at different temperatures obtained in runs 1–9. (a) Runs 1–3:  $T = 127$  °C. (b) Runs 4–6:  $T = 138$  °C. (c) Runs 7–9.  $C_{\text{ONEo}} = 10190$  mmol/kg,  $T = 149$  °C. Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 15 and 16.

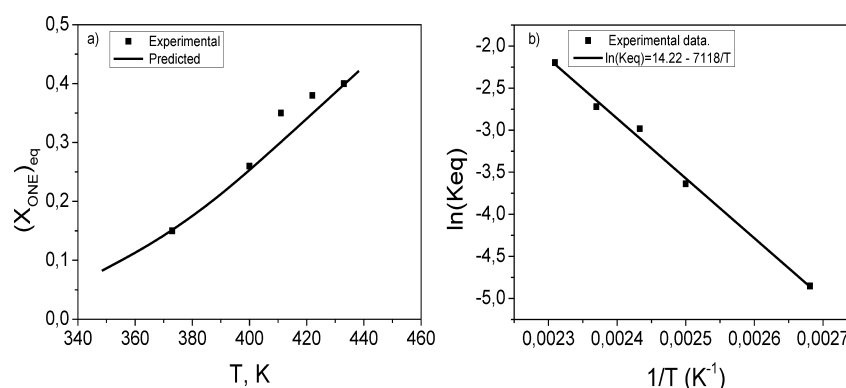
the trimer production. However, this maximum was not reached at the experimental conditions tested. Cyclohexanone conversion was about 0.8 at 440 min, under the most severe temperature ( $T = 149$  °C) and catalyst concentration (1200 mg/L of NaOH), which is in accordance to the dimer obtained at this time.

**3.3. Water Effect.** Water concentration effect was studied by comparison of the results obtained in runs carried at same temperature and catalyst concentration with and without removal of the formed water. In this way, the results obtained in run 7 and 11R and those obtained in run 9 and 13R, respectively, are compared.

The experimental dimer concentration vs the reaction time in runs 7 and 11R are shown as symbols in Figure 5a. Values obtained from runs 9 and 13R are given in Figure 5b. As can be observed, a reaction temperature increase from 127 to 149 °C has great influence on the dimer production, and so, in the water formed. Neglecting the D1 contribution to D in these runs, the formed water could be equal to the dimer generated. Differences between the results obtained in runs 7 and 11R are



**Figure 5.** Comparison of D concentration formed vs reaction time with or without water distillation: (a) 127 and (b) 149 °C. Solid and gap symbols depict experimental data with and without water in the reaction media, respectively. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 15 and 16.



**Figure 6.** (a) Experimental conversion values of cyclohexanone vs  $T$  in runs 10–14. (b)  $\ln K_e$  vs  $1/T$  fitted to eq 7. Equilibrium constant calculated by eq 6.

not important, because the water formed is low (maximum cyclohexanone conversion was lower than 20% at 440 min). On the contrary, the dimer concentration found in run 13R was notably lower than the one obtained in run 9. Moreover, an equilibrium stage is obtained in run 13R. This asymptote could be attributed to the effect of the water formed at the highest temperature and catalyst concentration used in run 13R. These results suggest that the presence of water highly affects to the reversibility of cyclohexanone self-condensation, at 149 °C and 30 mmol/kg of catalyst concentration. Thus, the reverse reaction should be taken into account if a kinetic model is developed.

To obtain experimentally the equilibrium constant,  $K_{\text{eq}}$ , results from runs 10 to 14 were analyzed. A constant composition for D, cyclohexanone and water was obtained after 3 h in all cases. Therefore, it can be assumed the equilibrium was reached. Similar results were obtained at high reaction times in runs 11 and 11R, and 13 and 13R. The equilibrium constant was determined by using this data at equilibrium conditions and the following equation:

$$K_{\text{eq}} = \frac{\gamma_D^x \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^x x_{\text{H}_2\text{O}}}{(\gamma_{\text{ONE}}^x x_{\text{ONE}})^2} \approx \frac{C_{\text{Deq}} C_{\text{H}_2\text{Oeq}}}{C_{\text{ONEeq}}^2} \approx \frac{C_{\text{Deq}}^2}{C_{\text{ONEeq}}^2} = \frac{X_{\text{ONEeq}}^2}{4(1 - X_{\text{ONEeq}})^2} \quad (6)$$

Equilibrium mixture as an ideal solution was considered. This equation assumes that the final dimer D contribution is mainly due to D2 + D3, with trimers and tetramers neglected. The concordance between the measure of dimers (D2 + D3) and the cyclohexanone conversion values found at final reaction times validates this assumption.

The temperature dependence of the equilibrium constant can be expressed as follows:

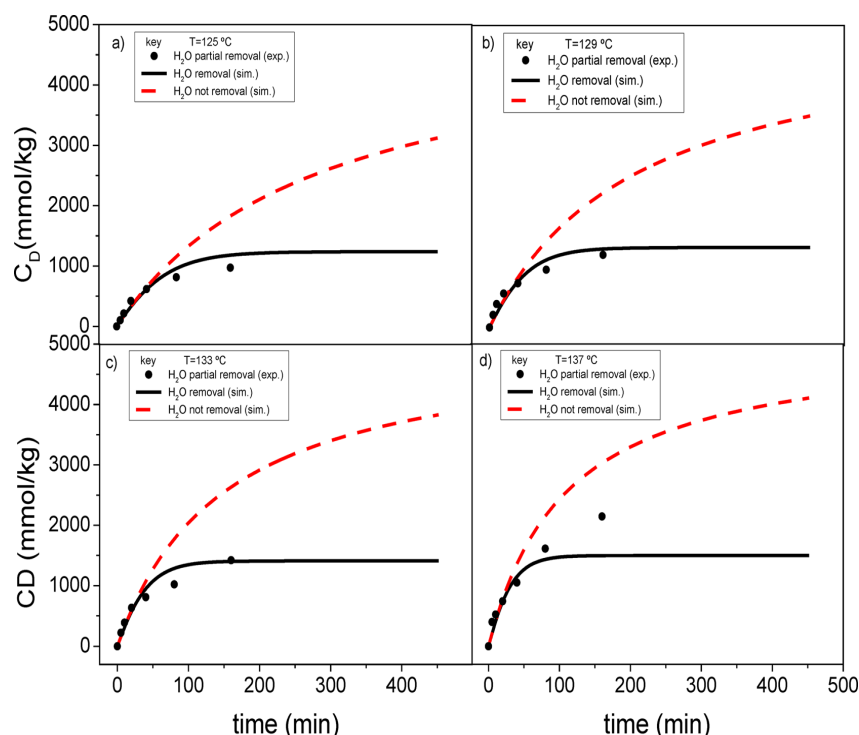
$$\ln(K_{\text{eq}}) = \ln(K_{\text{eq},0}) - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT} \quad (7)$$

The cyclohexanone conversions at the equilibrium stage are shown in Figure 6a. The equilibrium constants, calculated according eq 6, are shown in Table SI-3 of the Supporting Information. Figure 6b represents the logarithmic plot of  $K_e$  vs  $1/T$ . The results show a linear dependence, thus  $K_{\text{eq},0}$  and  $\Delta H_r^\circ/T$  can be obtained from the intercept and slope, respectively. The corresponding values are also given in Table SI-3 (Supporting Information). As can be seen, it was found that the reaction is endothermic, and therefore, the equilibrium constant increases as temperature rises; this is according to previously results reported in the literature.<sup>21</sup>

**3.4. Kinetic Model.** A lumped reaction for catalytic cyclohexanone self-condensation in the liquid phase was proposed ( $r_1$ ):







**Figure 7.** Predicted D concentration vs reaction time at the experimental conditions used by Trakhanov et al.<sup>14</sup> (a) 125, (b) 129, (c) 133, and (d) 137 °C.  $C_{\text{NaOH equivalent}} = 178 \text{ mM}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ . Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by eq 15 and 16.

Because of the low amount of three- and four-ring condensation compounds obtained, these species were not considered in the kinetic model. The kinetic equation proposed for the simplified scheme in eq 8 considers second-order reaction for cyclohexanone, as it was previously found in the literature.<sup>17,22</sup> In turn, a first-order reaction for dimer and water is proposed in the reverse reaction. Then, the reaction rate could be and is expressed by means of the following kinetic equation:

$$r_1 = k \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{D}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (9)$$

where  $C_{\text{D}}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ , and  $C_{\text{ONE}}$  (mmol/kg) are the concentrations of D, water, and cyclohexanone, respectively, and  $K_{\text{eq}}$  and  $k$  are the equilibrium constant and the apparent kinetic constant, respectively. This apparent kinetic constant takes into account the catalyst concentration contribution. Considering a linear dependence of the reaction rate with the catalyst concentration, as it was found in the literature,<sup>17</sup> this kinetic constant can be written as

$$k = k_c C_{\text{NaOH}} \quad (10)$$

The true kinetic constant,  $k_c$ , can be expressed by the Arrhenius equation as follows:

$$k_c = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

The mass balance for the dimer concentration (mmol/kg) in the batch reactor, assuming perfect mixing, is as follows:

$$\frac{dC_{\text{D}}}{dt} = R_{\text{D}} = r_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times C_{\text{NaOH}} \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{D}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq},0} \exp\left(-\frac{\Delta H_r}{RT}\right)} \right) \quad (12)$$

being  $R_{\text{D}}$  and  $C_{\text{D}}$ , the D production rate (mmol/kg·min) and the D concentration, respectively. This dimer production rate,  $R_{\text{D}}$ , can be assumed equal to the reaction rate  $r_1$ . Moreover,  $C_{\text{ONE}}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ , and  $C_{\text{D}}$  can be related by stoichiometry:

$$C_{\text{ONE}} = C_{\text{ONE},0} - 2C_{\text{D}} \quad (13)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{D}} \quad (14)$$

where the experimentally measured and calculated, from eq 13,  $C_{\text{ONE}}$  were very similar.

Then, the dimer concentration can be predicted by integrating eq 12:

$$C_{\text{D}} = \int_{C_{\text{D},0}}^{C_{\text{D}}} r_1 dt \quad (15)$$

Experimental values obtained for dimer concentration (mmol/kg) vs reaction time, in runs 1–9, 11R, and 13R, were fitted to eq 15 by substituting the reaction rate  $r_1$  by the kinetic expression in eq 12. In runs 1–9, the reverse reaction is negligible because of water concentration is zero because water is continuously being removed. In turn, in runs 11R and 13R, the water concentration is calculated by stoichiometry using eq 14. Nonlinear regression (Marquardt algorithm) coupled with Runge–Kutta algorithm was used in the fitting procedure.

The equilibrium constant used was the one shown in Table SI-3 of the Supporting Information.

The kinetic parameters obtained by data fitting are summarized in Table SI-4 of the Supporting Information. The residual sum of squares was calculated by comparison of experimental data to those predicted by the kinetic model. Standard deviation is also provided in Table SI-4 (Supporting Information). The estimated activation energy of cyclohexanone self-condensation was 132.6 kJ/mol.

Values of experimental D concentration predicted by using eqs 12–15, by using the kinetic parameters and equilibrium constant shown in Table SI-3 (Supporting Information), are represented as lines in Figures 4 and 5. As can be seen, a good agreement between experimental and predicted values was found, confirming the validity of the kinetic model proposed. The equilibrium term was negligible for runs 1–9 because of the water removal. Thus, an irreversible kinetic equation was considered in the simulation of these runs.

Therefore, the kinetic equation for cyclohexanone self-condensation to dimers can be given by the following expression:

$$r_1 = \left[ 1.56 \times 10^8 \exp\left(-\frac{15944}{T}\right) C_{\text{NaOH}} \right] \times \left[ C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{D}}}{1.50 \times 10^6 \exp\left(-\frac{7118}{T}\right)} \right] \quad (16)$$

with  $r_1$  expressed in mmol ONE/kg·min,  $T$  in K,  $C_{\text{NaOH}}$  in mmol/kg, and  $C_j$  ( $j = \text{ONE}, \text{H}_2\text{O}, \text{D}$ ) in mmol/kg.

Finally, the obtained kinetic model was also confirmed by predicting dimer profiles with the reaction time, at different catalyst concentrations and temperatures, previously reported in the literature. Data obtained by Trakhanov<sup>22</sup> by using KOH as catalyst (corresponding to  $C_{\text{NaOH equivalent}} = 178$  mmol/kg) were simulated by using eq 16. D concentration experimentally obtained in this reference (as symbols) and those predicted by using eqs 15 and 16 are shown in Figure 7. As the water removal was not controlled in this reference,<sup>22</sup> the results were predicted for both cases: water removal (continuous line) or not (dot lines). As can be seen, the proposed kinetic model appears to fit the first experimental data quite well. In return, at high reaction time, the experimental data are found between both predicted lines because water was partially removed according to the results reported by the authors. While, the kinetic model in eq 16 is able to predict adequately the results obtained in a wide range of catalyst concentration, the linear dependence of reaction rate with this variable is confirmed.

#### 4. CONCLUSIONS

The self-condensation of cyclohexanone at the experimental range of temperature and catalyst concentration used yields mainly dimers. Higher molecular compounds are obtained at concentrations lower than 5 wt % of the dimers formed. The adduct D1 is the initial product that quickly reacts in series reactions to the dehydrated compounds D2 and D3. The ratio of D2/D3 tends toward 5 in the operation interval used.

Both temperature and catalyst concentration have a considerable effect on the cyclohexanone conversion, with the noncatalytic contribution being negligible at the temperatures employed.

The kinetic model proposed, which lumped all dimers in a specie D, takes into account the influence of temperature, catalyst concentration, as well as reactant and product concentrations on cyclohexanone conversion. Water has been found to cause a remarkable decrease in the maximum conversion reachable, due to the extent of the reverse reaction increases as water rises in the media. The equilibrium constant in the range 100–160 °C has been experimentally determined, and the obtained values for the self-condensation of cyclohexanone correspond to an endothermic reaction. Therefore, the content of water in the media can be a key parameter to control the desired cyclohexanone conversion.

The reaction rate (expressed as mmol/kg reaction media·min) shows a linear dependence with the catalyst concentration. The kinetic model obtained, showed in eq 15, reproduces the data obtained in this work, as well as those data previously reported in literature using the same type of catalyst.

The kinetic model proposed could help to select the best reaction conditions for both scopes, to diminish the cyclohexanone losses in caprolactam production, or to increase the dimer generation in order to obtain *o*-phenylphenol by a further dehydrogenation step.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

Four additional tables as described in the text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*Phone/fax: 34913944171. E-mail: [aromeros@quim.ucm.es](mailto:aromeros@quim.ucm.es).

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under Contract Nos. CTM 2006-00317 and PET 2009-0130. The authors express their gratitude to UBE Corporation Europe S.A. for its support.

#### ■ NOTATION

- $C_j$  = concentration of the  $j$  compound, mmol/kg
- $C_{\text{NaOH equivalent}}$  = concentration of NaOH equivalent to KOH, mmol/kg
- $D$  = sum of dimers
- D1 = 1'-hydroxy-1,1'-bi(cyclohexyl)-2-one
- D2 = 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone
- D3 = 2-cyclohexylidencyclohexanone
- $\Delta H_r^\circ$  = reaction enthalpy, kJ/mol
- $E_a$  = activation energy, kJ/mol
- F1 = dodecahydrotriphenylene
- F2 = trihydroxyperhydrotriphenylene
- $k$  = apparent reaction rate constant for reaction  $r_1$ , kg/mol·min
- $k_0$  = frequency factor for reaction  $r_1$ , kg<sup>2</sup>/mmol·mmol<sub>cat</sub>·min
- $k_c$  = reaction rate constant for reaction  $r_1$ , kg<sup>2</sup>/mmol·mmol<sub>cat</sub>·min
- $K_{\text{eq}}$  = equilibrium reaction constant for reaction  $r_1$
- ONE = cyclohexanone
- $P$  = pressure, bar
- $R$  = ideal gas constant, J/mol·K
- $r_1$  = reaction rate for the main reaction, mmol/kg·min



$R_D$  = production rate of sum of dimers, mmol/kg·min  
 $S_1$  = selectivity of D2 to D3  
 $S_2$  = selectivity of D1 to sum of D2 and D3  
 $SQR$  = residual sum of square,  $\sum(C_{j,experimental} - C_{j,simulated})^2$ , mmol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup>  
 $T$  = temperature, K  
 $t$  = time, min  
 $T1$  = 2,6-di(1-cyclohexenyl)cyclohexanone  
 $T2$  = 2,6-dicyclohexylidenecyclohexanone  
 $W_j$  = weight of compound  $j$   
 $x_i$  = molar fraction of component  $i$  in the liquid phase  
 $X_{ONE}$  = cyclohexanone conversion  
 $Y_D$  = dimer yield, %

#### Greek Letters

$\gamma_i$  = activity coefficient of component  $i$  in the liquid phase

#### Subscripts

$j$  = compound  
 $0$  = initial

#### REFERENCES

- (1) Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; Moran, W. C. Caprolactam. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Cambell, F., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1986; Vol. A5, pp 31–50.
- (2) Wittcof, H. A.; Reuben, B. G. *Industrial Organic Chemicals*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996; pp 253–264.
- (3) Maryadele, J. O.; *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 13th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2006.
- (4) Ostermaler J. J. and Russell G. C. Method for making cyclohexanol and cyclohexanone. U.S. Patent No. 5,892,122, 1999.
- (5) Romero, A.; Santos, A.; Escrig, D.; Simon, E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed. *Appl. Catal.* **2011**, 392, 19–27.
- (6) Nikiforova, N. V.; Zhavnerko, K. A. Dehydrogenation of cyclohexanol with copper on various carriers. *Pet. Chem.* **1974**, 25–31.
- (7) Mueller K. H.; Goerhe O.; Process for the purification of cyclohexanone. U.S. Patent No. 3,251,753, 1966.
- (8) Fodor L. Method for reducing cyclohexenone content of a cyclohexenone-containing organic mixture. U.S. Patent No. 7,199,271, 2007.
- (9) Sharonov, K. G.; Rozhnov, A. M.; Zakrevskii, V. M.; Tsvetkov, V. F.; Arkusha, Y. A. Study of equilibrium of the hydrolytic splitting of 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone. *Russ. J. Appl. Chem.* **1982**, 55, 1896–7.
- (10) Chen, Y.; Yuan, S.; Yin, H.; Chen, Z.; Mao, C. Kinetics of the reversible dimerization reaction of cyclohexanone over  $\gamma$ -alumina catalyst. *React. Kinet. Mech. Cat.* **2011**, 102, 183–194.
- (11) Gladwin K. Preparation of unsaturated cyclic ketones. G.B. Patent No. 1,480,326, 1973.
- (12) Yang, P. P.; Wang, Z. L.; Yu, J. F.; Liu, Q. S.; Xue, B.; Zhang, Z. W.; Wu, T. H. Preparation, characterization of hydrotalcites and the catalytic properties in synthesis of *o*-phenylphenol over Pt/CHT. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2005**, 21, 83–87.
- (13) Gorchakova, E. N.; Sibarov, D. A.; Fedorov, V. S.; Proskuryakov, V. A. Transformations of dimeric product of cyclohexanone condensation on alumino-metallic catalysts. *Russ. J. Appl. Chem.* **1994**, 67, 1471–5.
- (14) Gross D. E., Charles S. Production of ortho-phenylphenol. U.S. Patent No. 3,089,761, 1975.
- (15) Kelly, K. K.; Matthews, J. S. Preparation and purification of 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone. *J. Chem. Eng. Data* **1969**, 14, 276–7.
- (16) Mahajan, Y. S.; Kamath, R. S.; Kumbhar, P. S.; Mahajani, S. M. Self-condensation of cyclohexanone over ion exchange resin catalysts: Kinetics and selectivity aspects. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 25–33.
- (17) Baeva, V. P.; Iogansen, A. V.; Kurkchi, G. A.; Furman, V. M. Aldol condensation of cyclohexanone. *Russ. J. Org. Chem.* **1974**, 10, 1446–8.
- (18) Plesek, J. Condensation reactions of the aldol type. II. Self-condensation of cyclohexanone. *Chem. Listy Vedu Prum.* **1956**, 50, 252–7.
- (19) Kim, A. M.; Markov, A. F.; Mamatyuk, V. I.; Emiryan, A. A. Autocondensation of cyclohexanone. Composition of di- and trimerization products. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim.* **1986**, 29, 37–40.
- (20) Takahashi, T.; Hara, K.; Osugi, J. Self-condensation of cyclohexanone and methylcyclohexanones under very high pressure. *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1974**, 44, 93–7.
- (21) Aragon, J. M.; Vegas, J. M. R.; Jodra, L. G. Self-condensation of cyclohexanone catalyzed by amberlyst-15. Study of diffusional resistances and deactivation of the catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 592–9.
- (22) Trakhanov, P. K.; Kruk, V. S.; Maksimuk, Y. V. Base-catalyzed autocondensation of cyclohexanone. *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 1955–1957.

**Title: Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone**

**Author List:** David Lorenzo<sup>a</sup>, Aurora Santos<sup>b</sup>, Ernesto Simón<sup>c</sup> and Arturo Romero<sup>d\*</sup>

<sup>a,b,c,d</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

<sup>\*d</sup>Corresponding author: e-mail: aromeros@quim.ucm.es phone/fax: 34913944171

<sup>a</sup>email: dlorenzo@quim.ucm.es

<sup>b</sup>email: aursan@quim.ucm.es

<sup>c</sup>email: esimonc@quim.ucm.es

**Supporting Information**

**Table SI-1.** Cyclohexanone conversion and dimer yield reported in literature for cyclohexanone self- condensation.

**Table SI-2.** Experimental conditions for the runs carried out.  $C_{ONEo} = 10190$  mmol/kg.

**Table SI-3.** Experimental values for equilibrium conversion of Cyclohexanone and equilibrium constant obtained at different temperatures (runs 10-14 in Table 2).  $C_{ONEo} = 10190$  mmol/kg.

**Table SI-4.** Kinetic parameters values estimated by fitting of experimental data  $C_D$  vs.  $t$  obtained in runs 1-9, 11R and 13R to eq. (14)-(15).

**Table SI-1.** Cyclohexanone conversion and dimer yield reported in literature for cyclohexanone self- condensation.

Ref.	Catalyst	T, °C	P, bar	Reaction time, min	$X_{ONE}$	D yield, wt. %
10	$\gamma$ -alumina (12.5%)	130	1	240	0.28	28.4
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (198 g/kg)	50	1	180	0.58	-
	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (658 g/kg)	50	1	1440	0.18	-
16	T-63 (3 % wt)	100	1	240	0.38	34.0
	T-66 (3 % wt)				0.25	15.0
	Amberlyst-15 (3 % wt)				0.35	30.0
	Amberlyst-45 (3 % wt)				0.40	35.0
18	KOH (10.7 g/L)	190	1	250	1.00	-
	p-toluensulfonic acid	190	1	250	0.75	-
19	NaOH (10 g/L)	160	1	300	0.93	40.2
		190	1	120	0.88	34.0
		210	1	120	0.89	32.0
		210	1	180	0.89	24.9
		210	1	240	0.86	22.0
		240	1	180	0.83	23.8
	KOH (10 g/L)	185	1	210	0.93	42.1
22	KOH (10 g/L)	119	1	160	0.16	14.7
		125			0.19	17.3
		129			0.23	21.4
		133			0.28	25.3
		137			0.44	38.2

**Table SI- 2.** Experimental conditions for the runs carried out.  $C_{ONEo} = 10190$  mmol/kg.

Run	$T$ , °C	$C_{NaOH}$ , mmol/kg	P, bar
1	127	1.6	0.5
2	138	1.6	0.7
3	149	1.6	0.8
4	127	12.5	0.5
5	138	12.5	0.7
6	149	12.5	0.8
7	127	30.0	0.5
8	138	30.0	0.7
9	149	30.0	0.8
10,	100	30.0	10
11, 11 R	127	30.0	10
12	138	30.0	10
13, 13R	149	30.0	10
14	160	30.0	10

**Table SI- 3.** Experimental values for equilibrium conversion of Cyclohexanone and equilibrium constant obtained at different temperatures (runs 10-14 in Table 2).

$C_{ONEo} = 10190$  mmol/kg.

T, °C	$K_{eq} \cdot 10^2$	$(X_{ONE})_{eq}$
100	0.78	0.15
127	2.63	0.26
138	5.06	0.35
149	6.58	0.38
160	11.10	0.40
$k_{eq0}$	$1.50 \cdot 10^6$	
$(\Delta H_r^0/R)$ , K	7118	

**Table SI-4.** Kinetic parameters values estimated by fitting of experimental data  $C_D$  vs.  $t$  obtained in runs 1-9, 11R and 13R to eq. (14)-(15).

Parameters	Values	Standard error
$(E_a/R), K$	15944	15.83
$k_0, \text{kg}^2 \text{mmol}_{\text{NaOH}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$	$2.06 \cdot 10^8$	$5.88 \cdot 10^6$
$SQR, \text{mmol/kg}$	$1.47 \cdot 10^7$	



---

## Artículo 2

---

***Título/title:*** Kinetic model of catalytic self-condensation of cyclohexanone over Amberlyst 15.

***Autores/Authors:*** Lorenzo, D., Santos, A., Simón, E., Romero, A.

***Índice de impacto/ Impact Index (JCR):*** 2.85

***Revista/Journal:*** Industrial and Engineering Chemistry Research 53 (49), pp. 19117-19127.

***Citas (2016)/cited by:*** 2.

***Año de publicación/ publication year:*** 2014.



# Kinetic Model of Catalytic Self-Condensation of Cyclohexanone over Amberlyst 15

David Lorenzo, Ernesto Simón, Aurora Santos, and Arturo Romero\*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The kinetics of heterogeneously catalyzed self-condensation of cyclohexanone using Amberlyst 15 as a catalyst has been determined from data obtained in a batch reactor. Temperature and catalyst concentration ranges used were 70–110 °C and 6–66 g<sub>cat</sub> dry·kg<sup>-1</sup>, respectively. Runs were carried at both 5 bar of pressure, in order to avoid the evaporation of the water produced, and under vacuum conditions (0.4 bar) in order to remove the water produced. A negative impact of water on the reaction rate was found due to adsorption onto the catalyst surface and promotion of the reverse reaction. The main products of cyclohexanone self-condensation were dimers 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D3), this reaction being the first step in obtaining 2-phenylphenol. Undesired trimers were obtained significantly at the highest temperature used. Kinetic modeling was carried out, taking into account reactant and product concentrations (cyclohexanone, dimers, trimers, and water), catalyst concentration, and temperature. Both potential rate law and models based on Langmuir–Hinshelwood theory were tested. The Langmuir isotherm for water adsorption was also determined from experimental data. Strong water adsorption was found if water was not distilled while cyclohexanone adsorption was negligible and condensation products were weakly adsorbed onto the catalyst surface. Adsorption constants calculated for water and dimers were 0.017 and 3.63 × 10<sup>-4</sup> kg·mmol<sup>-1</sup>, respectively. The activation energy obtained for trimer production (220.52 kJ·mol<sup>-1</sup>) was higher than that corresponding to the dimer formation (68.46 kJ·mol<sup>-1</sup>) explaining the decrease in dimers at the higher temperature. The stability of the catalyst was analyzed in a continuous fixed bed reactor (FBR), finding that no deactivation took place in the 300 h used as time on stream. The kinetic model obtained in batch mode was also able to explain the data obtained in the FBR satisfactorily.

## 1. INTRODUCTION

Cyclohexanone is an important intermediate in the chemical industry. It is mainly used to produce caprolactam and adipic acid, which are used as precursors when manufacturing nylon fibers.<sup>1,2</sup> Furthermore, cyclohexanone is used to produce 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D3), important intermediates in the synthesis of 2-phenylphenol (OPP). This compound has been used as biocide in different fields such as agriculture, fine chemistry, and hospital and household industries. OPP is used to preserve fruits and vegetables and to control various pests. It is also applied to disinfect surface materials. It is added to products in the cosmetic, plastic, textile, and paper industries as a preservative.<sup>3</sup>

Cyclohexanone is able to self-condense to produce the dimers. This reaction is a reversible aldol condensation that can be catalyzed by acidic<sup>4</sup> or basic<sup>5</sup> catalysts. This reaction takes place as a side reaction<sup>5</sup> in several stages of caprolactam production, such as in cyclohexyl hydroperoxide decomposition with aqueous caustic soda,<sup>6</sup> in the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone,<sup>7</sup> or during cyclohexanone purification using an alkali metal hydroxide<sup>8,9</sup> or a salt of sulfuric acid<sup>10</sup> as a catalyst.

Cyclohexanone is condensed by a basic or acid catalyst in liquid phase to form dimers: 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D3). In the cyclohexanone self-condensation reaction, the adduct 1'-

hydroxy-[1,1'-bicyclohexyl]-2-one (D1) is first formed and then dehydrated in situ, yielding an isomeric mixture of reaction products, namely, 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D3), as shown in Scheme 1.<sup>5</sup>

The reaction illustrated in Scheme 1 is the first stage in industrial synthesis of 2-phenylphenol.<sup>4,11,12</sup> The second reaction step is the production of 2-phenylphenol showed in Scheme 2.

The dimers, which are formed by this mechanism, can also be condensed with excess cyclohexanone in the reaction medium, consequently the selectivity for dimers is reduced because of the formation of undesired side products.<sup>4,12</sup> The consecutive reactions are shown in Scheme 3.

Among the catalyst used for cyclohexanone self-condensation (summarized in Table 1), Amberlyst 15 has been employed. Amberlyst polymer based catalysts and ion exchange resins mostly involve the use of functionalized styrene divinylbenzene copolymers with different surface properties and porosities. The functional group is generally of the sulfuric acid type. These resins are supplied as gellular or macro-reticular spherical beads. Amberlyst polymeric resins have been used for 40 years in a

Received: August 14, 2014

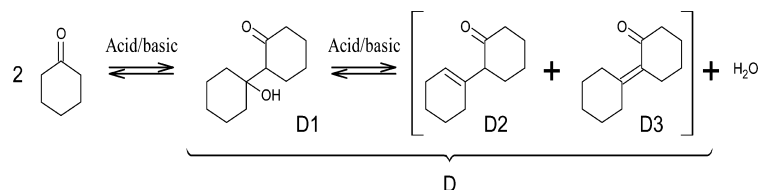
Revised: November 11, 2014

Accepted: November 17, 2014

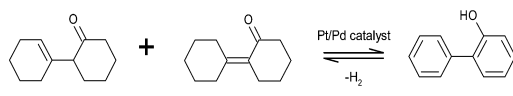
Published: November 17, 2014



Scheme 1. Dimer Formation in the Cyclohexanone Self-Condensation Reaction



Scheme 2. 2-Phenylphenol Formation



wide variety of reactions for the manufacture of bulk and fine chemicals and purification processes. These resin catalysts can advantageously replace mineral and organic acids and bases in various syntheses such as phenol alkylation with olefins, condensations of aldehydes and ketones, esterification of organic acids, or etherification of olefins with alcohols.<sup>13</sup> Amberlyst catalysts are a significant step toward accomplishing green chemistry goals by helping to reduce byproducts and effluents in organic synthesis. The most important parameters to take into account are maximum operating temperature, moisture content, surface area, porosity, and ion exchange capacity.

Water is a key specie as it can solvate the protons present in the active catalytic sites. Under high concentrations of polar compounds, the sulfonic groups can be ionized, solvated, and even dissociated. Another factor to take into account with Amberlyst 15 as catalyst is the operating temperature range because the sulfonic group hydrolysis is very important above 127 °C, and the loss of activity can be dramatic.<sup>14</sup>

As shown in Table 1, the two previous studies of cyclohexanone self-condensation using Amberlyst A-15 were carried out in batch operation at atmospheric pressure and a temperature range close to the water boiling point. Both studies<sup>12,14</sup> describe the strong effect of water in the reaction medium. However, the water contents in both the liquid phase and on the catalyst surface were not measured. Reverse reaction were not explicitly taken into account and no kinetic studies of trimer formation were performed. Moreover, no data on catalyst stability are available.

Owing to the water content having a negative effect on the reaction, due both to adsorption<sup>14</sup> and reverse reaction<sup>5</sup> and the fact that water and organic compounds have quite different boiling points, a reactive distillation (RD) could be used to avoid the negative effect of water on the reaction rate. In general, RD is a process intensification strategy that combines reaction and separation in the same vessel.<sup>15</sup> In the last two decades the use, design, and modeling of RD reactions have risen significantly.<sup>16</sup>

In this study, we focus on obtaining a kinetic model for the self-condensation of cyclohexanone using Amberlyst 15 as catalyst in presence and absence of water. The kinetic model should quantify the effect of all variables: temperature, catalyst concentration, and reactant and product concentrations (water included) in cyclohexanone conversion and selectivity for dimer formation. For a reliable quantification and distribution of the water in vapor, liquid, and solid phases, two set-ups were used. RD assured that all water formed was in the vapor phase. A pressurized system guaranteed that all the water formed was in the liquid–solid phases. Finally, continuous operation was carried out to check both catalyst stability and validation of the kinetic model obtained in batch conditions.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Reactants and Materials.** Cyclohexanone (Fluka, catalogue no. 29135); 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, containing about 10% 2-cyclohexylidencyclohexanone (Alfa Aesar, catalogue no. L09798); dodecahydrotriphenylene, 99% (Aldrich, catalogue no. 106518); N-ethylbenzamide (Aldrich, catalogue no. 426385); triphenylene (Aldrich, catalogue no. T82600) were used as reactants or standards.

**2.2. Catalyst.** In the present work, the strongly acidic ion-exchange resin Amberlyst 15 hydrogen form (Sigma-Aldrich, catalogue no. 06423) was used for catalysis. The main catalyst properties are<sup>13</sup> maximum operating temperature 120 °C,

Scheme 3. Three (T) and Four (F) Rings Condensed Products in the Cyclohexanone Self-Condensation Process

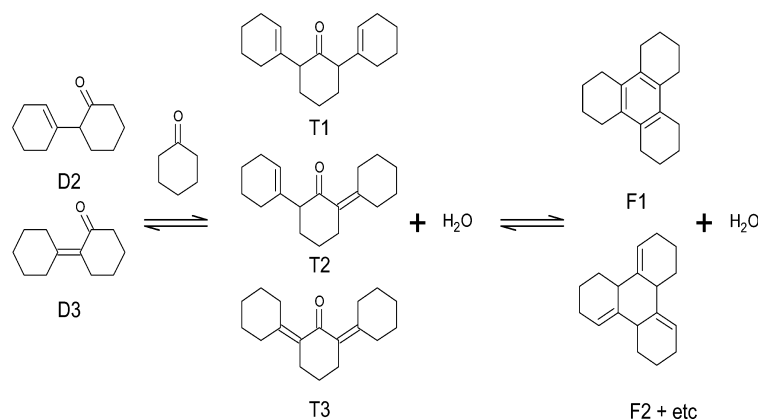


Table 1. Experimental Conditions for Self-Condensation of Cyclohexanone Found in the Literature

year	$T$ , °C	$P$ , bar	catalyst	$C_{\text{cat,dry}}$ g L <sup>-1</sup>	reactor	ref
1993	90–130	1	Amberlyst 15	1–18.5	batch	14
1993	70–110	<1	Amberlyst 15	0.5–20	batch	14
2003	119–137	1	KOH	10	batch	9
2008	80–100	1	Amberlyst 15	0.03–0.07	batch	12
2010	110–130	1	$\gamma$ -alumina	0.05–0.15	batch	4
2013	127–149	<1	NaOH		batch	5

surface area 45 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, porosity 32%, ion-exchange capacity 4.7 mequiv·g<sup>-1</sup>, swelling water (dry to solvent saturated) 60–70%. The swelling properties indicate that the resin selectively adsorbs different species, with an affinity for small, polar, hydrogen bonding molecules. More details about catalyst physicochemical properties are given elsewhere.<sup>17</sup>

**2.3. Batch Reactor Experiments.** The batch reactor experiments were performed using different laboratory reactors. Runs 2–14 summarized in Table 2 were conducted in slurry

Table 2. Overview of the Experimental Studies

setup	$P$ , bar	$T$ , °C	$-C_{\text{cat}}$ g <sub>cat</sub> ·dry·kg <sup>-1</sup>	$W/Q_L$ g <sub>cat</sub> ·h·L <sup>-1</sup>	run
FBR	1	110		350	1
batch	0.4	70	66		2
		80	66		3
		90	66		4
		100	66		5
		110	66		6
		110	6		7
		110	11		8
		110	33		9
		110	55		10
batch	5	80	33		11
		110	33		12
		80	66		13
		110	66		14
FBR	1	90		17.5–100	15
		100		17.5–100	16

batch reactors. The experimental setup is shown in Figure S1 in the Supporting Information. Runs 2–10 were carried out under vacuum pressure. A three-neck round-bottom flask made of PTFE, with a total volume of 250 mL, was used. To reach the desired vacuum pressure, the reactor was connected to a high-precision vacuum pump (KNF Laboport). The liquid evaporated from the reactor (water and cyclohexanone) was also collected, and the amount of distilled cyclohexanone due to a minimum boiling point azeotrope with water was in all cases less than 5% of the initial cyclohexanone concentration added to the reactor. Thus, evaporation of cyclohexanone can be neglected.

In turn, runs 11–14 were carried out at high pressure. In this case, a stainless steel reactor (BR-100 Berghof) with all internals built in PTFE was used. After the catalyst was added, the reactor was closed and pressurized. Nitrogen from a gas bottle was fed to the reactor and the operating pressure was fixed at 5 bar. This operation mode ensures that the water formed remains in the liquid–solid phases.

In all of runs 2–14, a volume of 100 mL of pure cyclohexanone ( $C_{\text{ONEo}} = 10\,204 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) was added. The catalyst concentrations were in the range 6–66 g<sub>cat,dry</sub>·kg<sup>-1</sup>. The operating temperatures were varied between 70 and 110 °C. To

ensure perfect mixing, stirring at a medium-high level was maintained.

**2.4. Fixed bed Reactor (FBR) Experiments.** For studies of catalyst stability over time on stream and validation of the results obtained in discontinuous operation mode, cyclohexanone self-condensation was conducted in a continuous up-flow fixed bed reactor consisting of a stainless steel tube with an internal diameter of 0.85 cm and a length of 25 cm. The experimental setup is shown in Figure S2 in the Supporting Information. The bed was filled with 10.5 g of Amberlyst 15, inert glass wool, and stainless steel wire mesh. The reactor was located in an oven with a proportional–integral–derivative (PID) temperature controller ( $\pm 1$  K). The operating temperatures were 100, 110, and 120 °C, and experiments were conducted at atmospheric pressure. To adjust the desired reactor pressure, a back-pressure valve (Go regulator) was used. Fixed bed reactor experiments are also summarized in Table 2.

A high-precision pump (Agilent 1200 series isocratic pump) provided a constant liquid flow rate. Ratios of catalyst weight to liquid flow rate,  $W/Q_L$ , were in the range of 17.5–400 g<sub>cat,dry</sub>·h·L<sup>-1</sup> and are also given in Table 2. The outlet effluent from the reactor was cooled to 20 °C, and the liquid phase was analyzed by chromatography.

**2.5. Analytical Methods.** Cyclohexanone, dimers, and condensation products containing three or more rings were identified and quantified by GC/MS (HP 6890N MSD 5975B). A HP-5MS column (30 m  $\times$  0.25 mm  $\phi$   $\times$  0.25  $\mu$ m) was used for the analyses of these compounds. For both cases, *N*-ethylbenzamide was used as the ISTD for calibration.

Water content was measured by volumetric titration method using a Karl Fischer Titrator (Crison TitroMatic KF).

Infrared (FTIR) spectra were obtained using a Nicolet 5700 spectrometer by adding 256 scans in the 4000–400 cm<sup>-1</sup> spectral range at 4 cm<sup>-1</sup> resolution. Pressed KBr pellets at a sample/KBr ratio of around 1:250 were used.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Product Distribution.** The main reaction products were dimers, 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone as D2 and 2-cyclohexylidencyclohexanone as D3, trimers (2,6-di(1-cyclohexenyl)cyclohexanone as T1, 2-(1-cyclohexenyl)-6-cyclohexylidencyclohexanone as T2, and 2,6-dicyclohexylidencyclohexanone as T3, and four ring condensation compounds (dodecahydrotriphenylene as F1, trihydroxyperhydrotriphenylene as F2), which were identified and quantified by GC/MS. Higher molecular weight compounds were also detected, though in negligible amounts. Scheme 3 shows these compounds and their formation routes. The formation of these types of compounds in the cyclohexanone self-condensation process was reported by Pleseck et al.<sup>18</sup>

Taking into account the product distribution, lumped species D and Ts were proposed as the only products obtained in the

self-condensation of cyclohexanone, with D being defined as the sum of all dimers and Ts as the sum of all trimers:

$$D = D_2 + D_3 \quad (1)$$

$$Ts = T_1 + T_2 + T_3 \quad (2)$$

The mass balance was adequately closed, considering cyclohexanone, dimers, and trimers, even at the most severe conditions used ( $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $C_{\text{catdry}} = 66\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; error lower than 2%).

**3.2. Catalyst Stability.** Catalyst stability was studied in run 1 using the FBR experimental setup. Cyclohexanone was continuously fed with a constant catalyst weight to cyclohexanone liquid flow ratio of  $W/Q_L = 350\text{ g}_{\text{catdry}}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ . The run was conducted at  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  and atmospheric pressure. Samples were withdrawn and analyzed at different times on stream. The conversion of cyclohexanone and yield of dimers production were calculated as follows:

$$X_{\text{ONE}} = \frac{C_{\text{ONEo}} - C_{\text{ONE}}}{C_{\text{ONEo}}} \quad (3)$$

$$Y_D = \frac{\text{mmol of ONE to produce D}}{\text{mmol ONEo}} = \frac{2C_D}{C_{\text{ONEo}}} \quad (4)$$

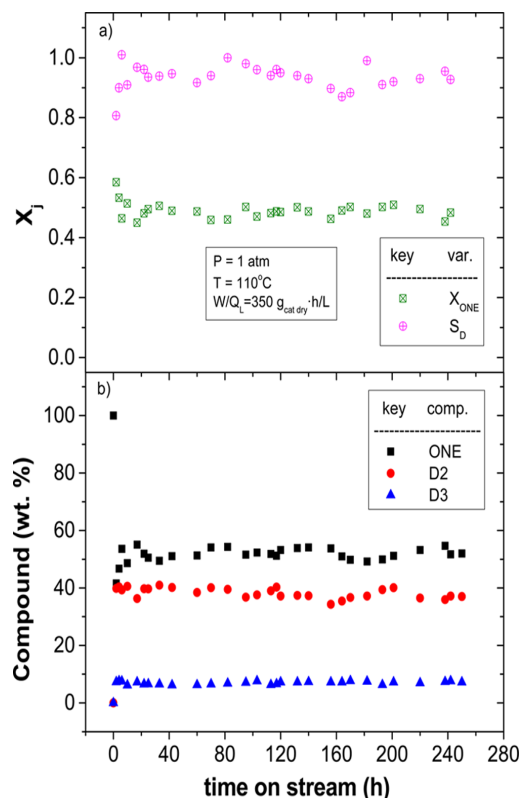
$$Y_{Ts} = \frac{\text{mmol of ONE to produce T}}{\text{mmol ONEo}} = \frac{3C_{Ts}}{C_{\text{ONEo}}} \quad (5)$$

where  $X_{\text{ONE}}$  is cyclohexanone conversion and  $C_j$  and  $C_{j_0}$  are the concentration and initial concentration, respectively, in millimoles per kilogram in the liquid phase. The dimer yield was considered as the sum of both isomers. The defined yields,  $Y_D$  and  $Y_{Ts}$ , express the ratio between millimoles of cyclohexanone yielding D and Ts, respectively, and the initial cyclohexanone millimoles. Therefore, the cyclohexanone conversion can be also expressed as the sum of dimer yield and trimer yield defined in eqs 4 and 5.

As can be seen in Figure 1a, after a short initial time (unsteady state) the conversion of cyclohexanone was constant during the 250 h tested. Dimers yield was higher than 90% and was also stable at the conditions used. That means that Amberlyst 15 is a stable catalyst for producing cyclohexanone self-condensation and can be used in continuous operation in the temperature range studied.

**3.3. Temperature effect (RD runs).** Influence of temperature on cyclohexanone self-condensation was studied from data obtained in runs 2–6 (Table 2). The temperature was varied between 70 and  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  at 0.4 bar of pressure and  $66\text{ g}_{\text{catdry}}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Results of cyclohexanone concentration and dimer and trimer yields are represented in Figure 2. A negligible amount of water was measured in the reaction samples by Karl Fischer, confirming the hypothesis that the water is continuously removed from the reaction medium if reactive distillation experiments were carried out.

As can be observed in Figure 2a, the more the reaction temperature increased, the higher the condensation of cyclohexanone observed. The same tendency is observed in Figure 2b and c, where dimer and trimer yields were calculated with eqs 4 and 5, respectively. However, a maximum dimer yield was noticed in run 6 ( $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $66\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{kg}^{-1}$  of catalyst), due to the rise of trimer production as a consequence of a reaction in series. As can be seen in Figure 2c a negligible amount of trimers was obtained at temperature lower than 100



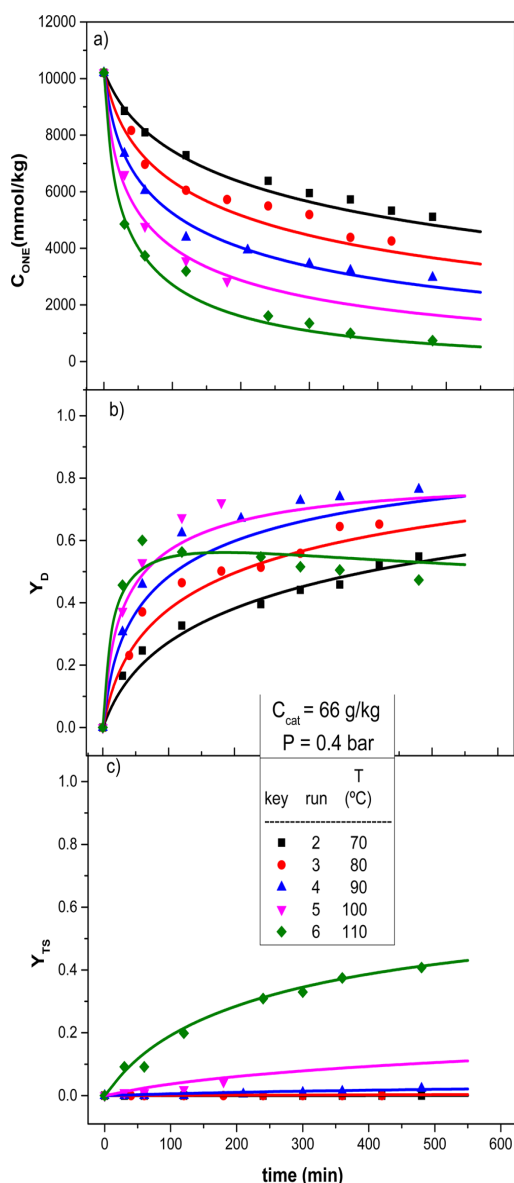
**Figure 1.** Results obtained in run 1:  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ,  $W/Q_L = 350\text{ g}_{\text{catdry}}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ . (a) Conversion of cyclohexanone and selectivity of sum of dimer production vs time on stream. (b) Distribution of quantified compound (% wt) vs time on stream. Dimer selectivity ( $S_D$ ) defined as dimer yield in eq 5 divided by cyclohexanone conversion in eq 3.

$^{\circ}\text{C}$ . By contrast, an increase of temperature produced a dramatic rise in trimer yield.

Figure 3a and b show the experimental values of dimer and trimer yields versus cyclohexanone conversion within the range of temperature studied. As represented in Figure 3a, the dimer yield is close to cyclohexanone conversion. However, at  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  (run 6) the dimer yield decreased for  $X_{\text{ONE}} > 0.5$  due to the rise in trimer production as shown in Figure 3b. This is also in agreement with the maximum for dimers yield at the highest temperatures used (run 6). This trend can be explained if the activation energy of self-condensation of cyclohexanone is lower than that of trimer production.

**3.3. Catalyst Concentration Effect (RD Runs).** Influence of catalyst concentration on cyclohexanone self-condensation was studied in runs 6–10 with results shown in Table 2. The catalyst concentration was tested in the range from 6 to  $66\text{ g}_{\text{catdry}}\cdot\text{kg}^{-1}$  at  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 0.4 bar and results of cyclohexanone concentration, dimer, and trimer yield are showed in Figure 4. As expected, an increase in catalyst concentration produced higher condensation of cyclohexanone (Figure 4a).

The cyclohexanone concentration, and dimer and trimer yields in Figures 4, were plotted in Figure 5, vs time multiplied by the catalyst concentration at the same temperature and pressure. As can be seen, a unique curve is obtained for cyclohexanone conversion and product yields regardless of

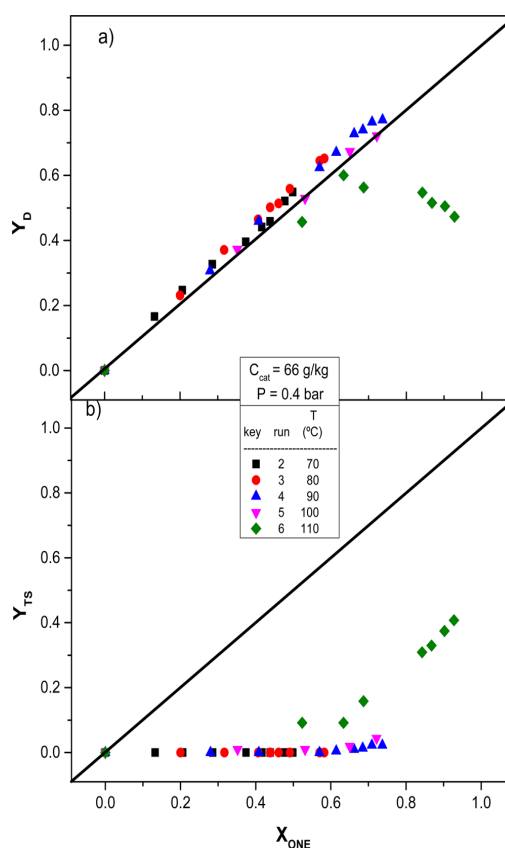


**Figure 2.** Experimental results of (a) cyclohexanone concentration, (b) D yield, and (c) Ts yield vs reaction time at different temperatures obtained in runs 2–6, at 0.4 bar and  $66 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of catalyst concentration. Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 29 and 30.

catalyst concentration. This point confirms the linear dependence of the reaction rate on catalyst concentration.

**3.4. Water Effect (Pressurized Runs).** Water concentration effect was studied in runs 11–14. This set of experiments was carried out at 5 bar, different temperatures (80–110 °C), and different catalyst concentrations (33 and  $66 \text{ g}_{\text{catdry}}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Results for cyclohexanone concentration and dimer yield obtained in the presence of water are compared to those obtained in RD at the same catalyst concentration (Figures 6 and 7) and those obtained at the same temperature (Figures 8 and 9).

The comparison between experiments with and without water in the medium is shown in Figure 6. It can be concluded



**Figure 3.** Experimental results of (a) D yield and (b) Ts yield vs cyclohexanone conversion in runs 2–6, at 0.4 bar and  $66 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of catalyst concentration. Symbols depict experimental data. Solid lines depict a bisector.

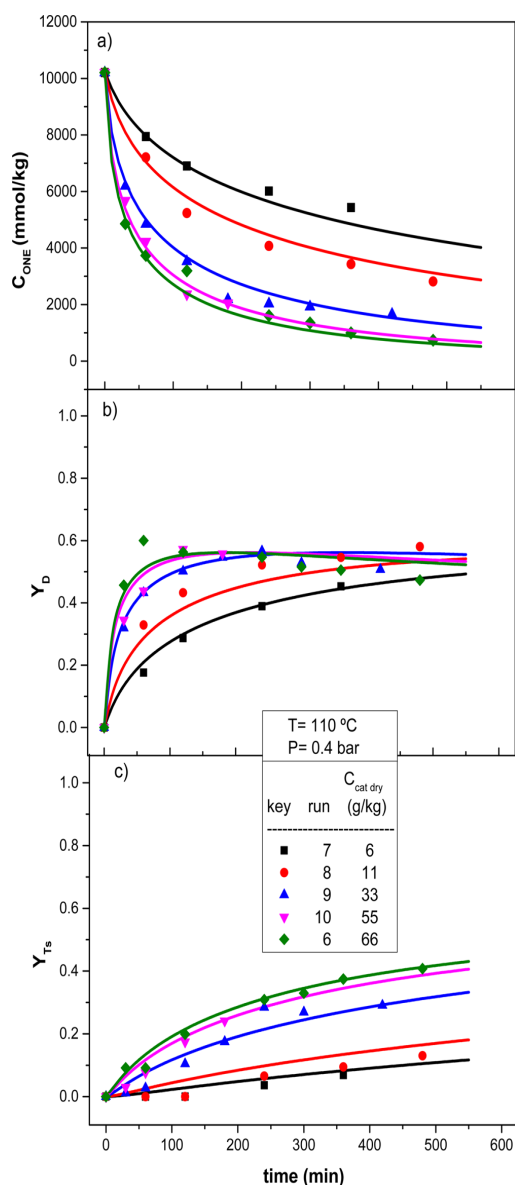
that the presence of water in liquid phase affects the reversibility of reaction of condensation reactions.<sup>5</sup> As can be seen in Figure 6, an equilibrium stage is achieved in runs with water in the reaction medium. The equilibrium conditions are obtained when the experimental data presented an asymptotic behavior. Therefore, the presence of water enhances the reverse reaction of self-condensation of cyclohexanone.

The Ts production can be neglected in the runs carried out at pressure of 5 bar because the trimer quantified amounts were lower than 1%. The presence of water inhibits both dimer and trimer formation. The observed trends in Figures 7 and 9 show that the product distribution is the same with and without water in the medium. However, due to the equilibrium stage lower cyclohexanone conversions were achieved.

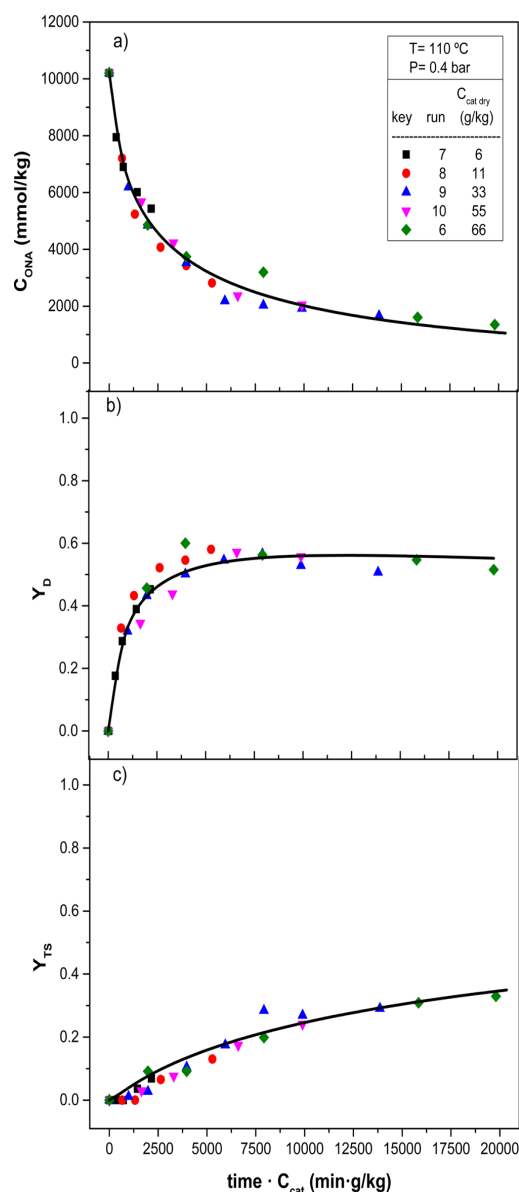
The influence of catalyst concentration in the presence of water is graphed in Figure 8, in which different cyclohexanone conversions in equilibrium were measured depending on catalyst concentration used. This effect could be explained if water is adsorbed on the solid phase. In this case, water produced by the reaction can be distributed between the liquid and solid and, consequently it affects the equilibrium stage. Adsorbed water can be considered in equilibrium with the water in the liquid phase by using a Langmuir isotherm.<sup>12,14</sup> The molar balance of water can be calculated as follows:

$$n_{\text{H}_2\text{O},s} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{est}} - n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$





**Figure 4.** Experimental results of (a) cyclohexanone concentration, (b) D yield, and (c) Ts yield vs reaction time at different catalyst concentration obtained in runs 6–10, at 0.4 bar and 110 °C. Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 29 and 30.



**Figure 5.** Experimental results of (a) cyclohexanone concentration, (b) D yield, and (c) Ts yield vs the product between reaction time and catalyst concentration at different catalyst concentration obtained in runs 6–10, at 0.4 bar and 110 °C. Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 29 and 30.

where  $n_{H_2O}$  is the millimoles of water remaining, in the liquid phase,  $n_{H_2O}^{est}$  is the millimoles of water formed calculated from stoichiometry, and  $n_{H_2O,s}$  is the millimoles of water adsorbed.

In absence of trimers the stoichiometric water produced can be calculated from the organic products in the medium

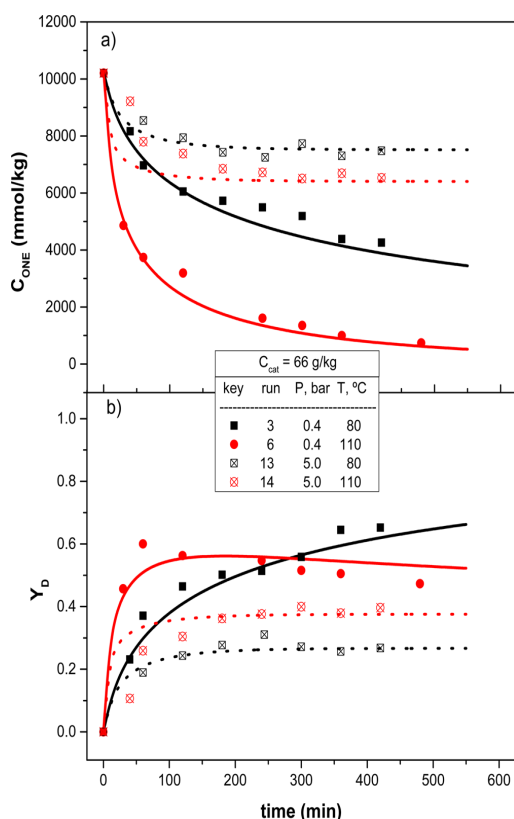
$$n_{H_2O}^{est} = \frac{1}{2}(n_{ONA_0} - n_{ONA}) \quad (7)$$

Then, adsorbed water  $C_{H_2O,s}$  (mmol  $H_2O \cdot g_{cat}^{-1}$ ) can be obtained by eq 8:

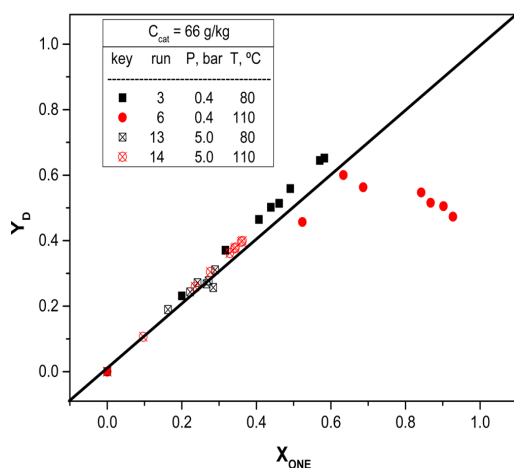
$$C_{H_2O,s} = \frac{C_{S_0} C_{H_2O} K_{a_{H_2O}}}{1 + C_{H_2O} K_{a_{H_2O}}} \quad (8)$$

where  $C_{S_0}$  (mmol·g<sup>-1</sup>) is the concentration of active sites at the initial conditions,  $C_{H_2O}$  is the water concentration in liquid phase (mmol·kg<sup>-1</sup>),  $C_{H_2O,s}$  (mmol·g<sup>-1</sup>) is the amount of water adsorbed on the catalyst surface, and  $K_{a_{H_2O}}$  is the water adsorption equilibrium constant.

$K_{a_{H_2O}}$  and  $C_{S_0}$  can be obtained from experimental data. For experimental cyclohexanone conversion in Figures 6 and 8, the stoichiometric water,  $n_{H_2O}^{est}$ , is calculated by eq 7 and

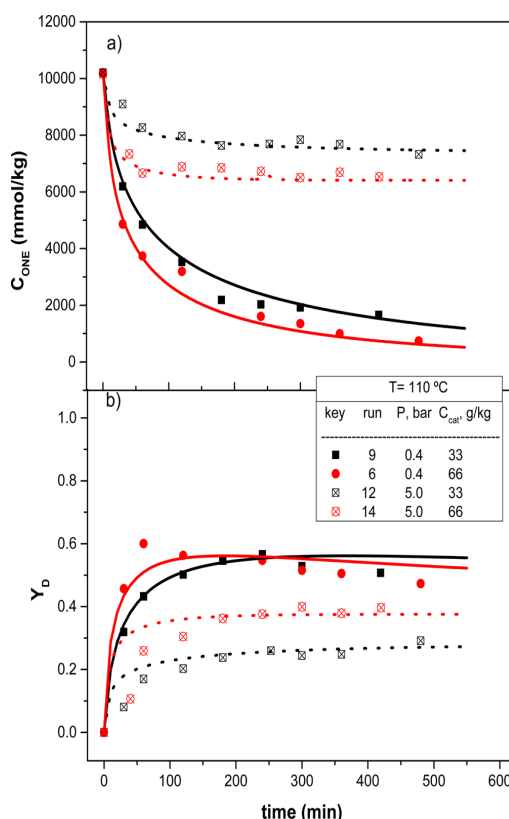


**Figure 6.** Comparison of (a) cyclohexanone conversion and (b) D yield formed vs reaction time with or without water distillation, using  $66 \text{ g}_{cat.dry} \cdot \text{kg}^{-1}$  at 80 and 110 °C. Solid and gap symbols depict experimental data with water ( $P = 5$  bar) and without ( $P = 0.4$  bar) water in the reaction media, respectively. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 29 and 30.

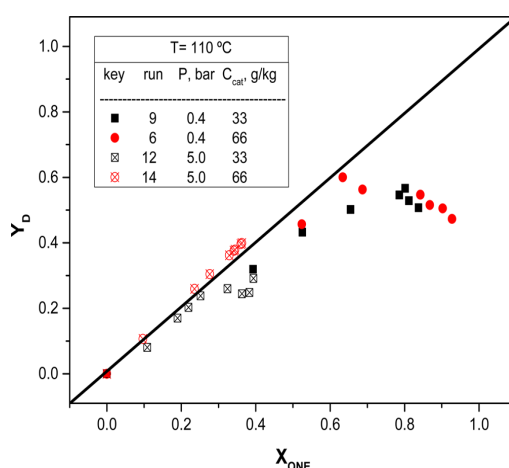


**Figure 7.** Comparison D yield formed vs cyclohexanone conversion with or without water distillation using  $66 \text{ g}_{cat.dry} \cdot \text{kg}^{-1}$  at 80 and 110 °C. Solid and gap symbols depict experimental data with water ( $P = 5$  bar) and without ( $P = 0.4$  bar) water in the reaction media, respectively.

corresponding water in the liquid phase,  $n_{H_2O}$  was measured by K–F. Then,  $C_{H_2O}$  is calculated using eq 6. Values of  $C_{H_2O}$  vs



**Figure 8.** Comparison of (a) cyclohexanone conversion and (b) D yield formed vs reaction time with or without water distillation, at 110 °C and using 33 or  $66 \text{ g}_{cat.dry} \cdot \text{kg}^{-1}$  as catalyst concentration. Solid and gap symbols depict experimental data with water ( $P = 5$  bar) and without ( $P = 0.4$  bar) water in the reaction media, respectively. Solid lines depict simulated values predicted with eqs 29 and 30.



**Figure 9.** Comparison D yield formed vs cyclohexanone conversion with or without water distillation at 110 °C and using 33 or  $66 \text{ g}_{cat.dry} \cdot \text{kg}^{-1}$  as catalyst concentration. Solid and gap symbols depict experimental data with water ( $P = 5$  bar) and without ( $P = 0.4$  bar) water in the reaction media, respectively.

$C_{H_2O}$  are represented in Figure 10 together with the data fitted to eq 8. As can be seen, a reasonable fit was obtained for the

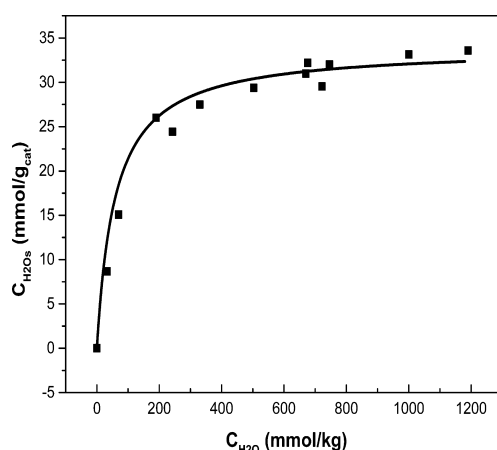


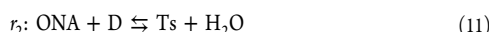
Figure 10. Water adsorbed vs water produced in runs 11–14 at 5 bar to ensure water keeps in the reaction media. Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by Langmuir's isotherm expressed in eq 8.

values of the parameters  $K_{a_{H_2O}} = 0.017 \pm 0.002 \text{ kg} \cdot \text{mmol}^{-1}$  and  $C_{S_0} = 33.96 \pm 0.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $R^2 = 0.98$ ).

The catalyst should not affect the equilibrium constant; the value of this constant can be assumed to be the same as that obtained in a previous work.<sup>5</sup>

$$K_{eq} = \exp\left(14.22 - \frac{7118}{T}\right) \quad (9)$$

**3.6. Kinetic Model.** Reaction products formed in the self-condensation of cyclohexanone (shown in Schemes 1 and 2) have been lumped together as D, T, and F for dimers, trimers, and compounds of higher molecular weight than trimers, respectively. Therefore, the following lumped kinetic model is proposed:



At the reaction conditions tested, F are not formed, thus reaction 3 can be neglected. A second-order reaction for cyclohexanone was proposed in the kinetic equation for reaction 1, in agreement with that previously described in the literature.<sup>5,8,9</sup> In turn, a first-order reaction for dimer and water is proposed in the reverse reaction. The kinetic equation for reaction 2 has been also considered to be elementary. Both potential and Langmuir–Hinshelwood kinetic models were tested. The last one considering Langmuir's adsorption isotherm for chemisorption and assuming that the surface reaction is the controlling step. It is also assumed that an adsorbed ONE molecule reacts with another reactant molecule (ONE or D) adsorbed in an adjacent active center.<sup>19</sup> Under this assumption the reaction rates  $r_1$  and  $r_2$  yield the following kinetic equation:

$$r_1 = \frac{k_1^{ap} \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{D}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{\text{ONE}} C_{\text{ONE}} + K_{\text{D}} C_{\text{D}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (13)$$

$$r_2 = \frac{k_2^{ap} (C_{\text{ONE}} C_{\text{D}})}{(1 + K_{\text{ONE}} C_{\text{ONE}} + K_{\text{D}} C_{\text{D}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (14)$$

where  $C_j$  ( $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) is the concentration of component  $j$ ,  $K_{eq}$  and  $k_i^{ap}$  are the equilibrium constant and the apparent kinetic constant for each reaction, respectively, and  $K_j$  is the adsorption constant for each component. The apparent kinetic constants include the catalyst concentration used. As a linear dependence of the reaction rate with the catalyst concentration was demonstrated, this apparent kinetic constant can be written as

$$k_i^{ap} = k_i C_{\text{cat}} \quad (15)$$

The true kinetic constant,  $k_i$  ( $\text{mmol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{catdry}}^{-1}$ ) can be expressed by the Arrhenius equation as follows:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (16)$$

The production rate of ONE, D, T, and  $\text{H}_2\text{O}$  can be written as a function of the corresponding reaction rates. Therefore, by applying the mass balance for the cyclohexanone, dimer, trimer, and water concentrations ( $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) in the batch reactor (assuming perfect mixing) the following variation of ONE, D, and T with time can be written:

$$\frac{dC_{\text{ONE}}}{dt} = R_{\text{ONE}} = -2r_1 - r_2 \quad (17)$$

$$\frac{dC_{\text{D}}}{dt} = R_{\text{D}} = r_1 - r_2 \quad (18)$$

$$\frac{dC_{\text{Ts}}}{dt} = R_{\text{T}} = r_2 \quad (19)$$

with  $R_j$  and  $C_j$  being the production rate of compound  $j$  ( $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) and the concentration of compound  $j$ , respectively. While,  $r_1$  and  $r_2$  are the reaction rates defined in eqs 13 and 14 ( $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{catdry}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Water with time in the liquid medium (solid and liquid phases) for runs from 2 to 10 (RD conditions) was considered as zero. On the other hand, in runs 11–14, the variation of the amount of water in the liquid phase with time can be expressed by a derivative of eq 6:

$$\frac{d(n_{\text{H}_2\text{O}})}{dt} = \frac{d(n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{est}})}{dt} - \frac{d(n_{\text{H}_2\text{O},s})}{dt} \quad (20)$$

And taking into account eq 7, eq 20 can be written as

$$\frac{d(C_{\text{H}_2\text{O}})}{dt} = -0.5 \frac{d(C_{\text{ONE}})}{dt} - \frac{d(C_{\text{H}_2\text{O},s})}{dt} C_{\text{cat}} \quad (21)$$

Differentiating eq 8, the variation of adsorbed water with the time can be expressed with eq 22:

$$\frac{d(C_{\text{H}_2\text{O},s})}{dt} = \frac{C_{S_0} K_{a_{\text{H}_2\text{O}}}}{(1 + C_{\text{H}_2\text{O}} K_{a_{\text{H}_2\text{O}}})^2} \frac{d(C_{\text{H}_2\text{O}})}{dt} \quad (22)$$

By substituting eq 22, and gathering terms, eq 21 can be written as

$$\frac{d(C_{\text{H}_2\text{O}})}{dt} = -0.5 \frac{d(C_{\text{ONE}})}{dt} \frac{1}{1 + \frac{C_{S_0} K_{a_{\text{H}_2\text{O}}}}{(1 + C_{\text{H}_2\text{O}} K_{a_{\text{H}_2\text{O}}})^2} C_{\text{cat}}} \quad (23)$$

Then, cyclohexanone, dimer, trimer, and water concentrations can be predicted by integration of eqs 17–19 and 23:



Table 3. Kinetic Parameters Obtained for Different Tested Models to Explain the Species Behavior for Equations 13 and 14<sup>a</sup>

parameters	case 1: potential		case 2: adsorption ONE, D, and H <sub>2</sub> O	
	value	std	value	std
$K_{a,ONE}$ , kg·mmol <sup>-1</sup>	0	0	$3.52 \times 10^{-7}$	0
$K_{a,D}$ , kg·mmol <sup>-1</sup>	0	0	$3.63 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-5}$
$k_{0,1}$ , kg·mmol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ·g <sub>catdry</sub> <sup>-1</sup>	3.34	2.20	4.73	1.13
$k_{0,2}$ , kg·mmol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ·g <sub>catdry</sub> <sup>-1</sup>	45.50	25.3	52.83	8.03
$E_{a1}/R$ , K	8025	282	8209	261
$E_{a2}/R$ , K	24406	3189	26441	3051
SQR	0.53		0.37	

<sup>a</sup>The results were obtained using runs 2–10 in Table 2. The water adsorption takes into account using the parameter obtained for eq 8  $K_{a,H_2O} = 0.017$  kg·mmol<sup>-1</sup> and  $C_{s_0} = 33.96$  mmol·g<sup>-1</sup>.

$$C_{ONE} = C_{ONE0} - \int_0^t (2r_1 + r_2) dt \quad (24)$$

$$C_D = C_{D0} + \int_0^t (r_1 - r_2) dt \quad (25)$$

$$C_{Ts} = C_{Ts0} + \int_0^t (r_2) dt \quad (26)$$

$$C_{H_2O} = C_{H_2O0} + 0.5 \int_0^t \left[ (2r_1 + r_2) \frac{1}{1 + \frac{C_{s_0} K_{a,H_2O}}{(1 + C_{H_2O} K_{a,H_2O})^2} C_{cat}} \right] dt \quad (27)$$

As mentioned, for runs 2–10, which were carried out removing the formed water, eq 27 is replaced by

$$C_{H_2O} = 0 \quad (28)$$

Using the experimental values obtained in runs 2–14 for cyclohexanone, dimer, and trimer concentration (mmol·kg<sup>-1</sup>) vs reaction time, the cyclohexanone conversion, dimer, and trimer yields were calculated with eqs 3–6 respectively. The values were fitted to eqs 24–28 by substituting the reaction rates by eqs 13–16. Nonlinear regression (Marquardt algorithm) coupled with Runge–Kutta algorithm was used in the fitting procedure.

Two cases were tested for reaction rates in eqs 13 and 14. A first case neglects the adsorption term while the second case takes into account reactants and products adsorption. Results obtained from data fitting are summarized in Table 3 (the values of  $K_{a,H_2O} = 0.017$  kg·mmol<sup>-1</sup> and  $C_{s_0} = 33.96$  mmol·g<sup>-1</sup> obtained for eq 8 were used). As can be seen the potential model yields a remarkably higher residual. It was also found that the adsorption constant of cyclohexanone ( $3.52 \times 10^{-7}$  kg·mmol<sup>-1</sup>) is lower than the constant of dimers ( $3.63 \times 10^{-4}$  kg·mmol<sup>-1</sup>), and both are lower than water adsorption constant. For this reason the adsorption of cyclohexanone can be considered negligible. Therefore, the kinetic equations discriminated are given following:

$$r_1 = \frac{\exp\left(4.73 - \frac{8209}{T}\right) C_{cat} \left( C_{ONE}^2 - \frac{C_D C_{H_2O}}{\exp\left(14.22 - \frac{7118}{T}\right)} \right)}{(1 + 3.63 \times 10^{-4} C_D + 0.017 C_{H_2O})^2} \quad (29)$$

$$r_2 = \frac{\exp\left(52.83 - \frac{26441}{T}\right) C_{cat} (C_{ONE} C_D)}{(1 + 3.63 \times 10^{-4} C_D + 0.017 C_{H_2O})^2} \quad (30)$$

Using the mass balances in eqs 24–27 and the reaction rates in eqs 29 and 30, the profiles of cyclohexanone concentration and dimers and trimers yield were plotted in Figures 2, 4, 6, and 8 as solid lines. As can be seen, a good agreement was obtained between experimental data and predicted data.

To study catalyst performance, the FBR experimental setups were conducted at atmospheric pressure in the temperature range of 90–100 °C. The space time (defined as  $W/Q_L$  ratio) was varied between and 17.5 and 100 g<sub>catdry</sub>·h·L<sup>-1</sup>. Runs 15 and 16 are summarized in Table 2. The catalyst was allowed to run for 4 h under operational conditions for each experiment. Steady state was achieved after 1 h and even 30 min of reaction time for runs at the lowest  $W/Q_L$  values.

The experimental data for cyclohexanone conversion are shown as symbols in Figure 11. Trimers were negligible at the reaction condition tested.

The kinetic eqs 29 and 30 were used to simulate the runs performed in FBR. The predicted values for cyclohexanone conversion are shown in Figure 11 as lines. As can be seen, the predicted cyclohexanone conversion values fit the experimental values quite well in the  $W/Q_L$  range used.

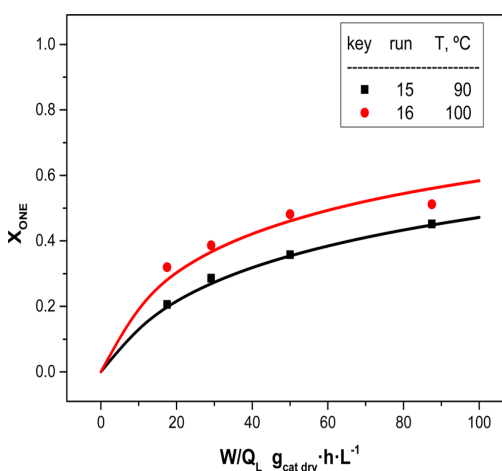


Figure 11. Experimental results of cyclohexanone conversion vs space time at different temperatures obtained in runs 15 and 16. Symbols depict experimental data. Solid lines depict simulated values predicted by eqs 29 and 30.

**3.7. Role of Acid Sites on Catalysis.** To confirm the water and dimer adsorption on the ion-exchange resin, the fresh and used catalysts in run 1 were measured by FTIR technique.

Before analysis, the fresh and used catalysts in the fixed bed reactor were kept under a nitrogen atmosphere and dried at 110 °C for 24 h. In order to avoid the exposure of the catalyst samples to air humidity, the samples were closed in a hermetic vial.

The FTIR spectra of the fresh and used catalysts are shown in Figure 12. Significant differences were observed between the

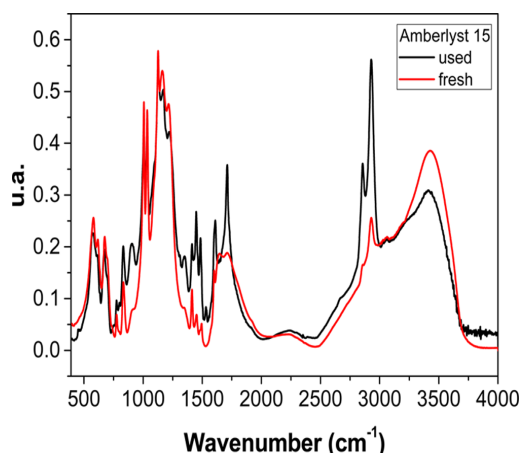


Figure 12. FTIR spectra of the fresh and the used catalysts in run 1 at 110 °C and  $W/Q_L = 350 \text{ g}_{\text{catdry}} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$ .

fresh and used ion-exchange resin; strong and wide bands were detected between 1380 and 1630  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to C=C stretching bands, between 1650 and 1750  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to C=O stretching bands, and between 2830 and 3010  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to C-H stretching bands.<sup>20</sup> These results reveal that the dimer strongly interacts with the ion-exchange resin surface. The interaction between the dimer and the catalyst surface is supposed to occur on strong acid sites. Therefore, these analyses confirmed the adsorption of water and dimer proposed in the kinetic model.

#### 4. CONCLUSIONS

Self-condensation of cyclohexanone can be catalyzed efficiently with Amberlyst 15 to produce 2-(1-cyclohexen-1-yl)-cyclohexanone (D2) and 2-cyclohexylidencyclohexanone (D3). This reaction is the first step in the synthesis of 2-phenylphenol (ortho-phenylphenol, OPP), which is an important chemical intermediate in several chemical industries.

Amberlyst 15 can be used in continuous operation conditions due to its high stability with time on stream at temperatures lower than 110 °C. The self-condensation of cyclohexanone has a lower activation energy than that of trimer formation, so lower temperatures can be used to obtain the best selectivity for dimer formation. It was found that at  $T = 100 \text{ °C}$  a selectivity for dimer of about one was obtained for cyclohexanone conversion values of up to 0.9. Water affects the reaction rate of self-condensation of cyclohexanone in two ways: first, the water produced in the self-condensation of cyclohexanone increases the reverse reaction and, second, the water can be strongly adsorbed on the active acid sites, both resulting in a decrease of the reaction rate. The kinetic model proposed provides a

valuable tool that can be used to design cyclohexanone self-condensation as first step in OPP production.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### 5 Supporting Information

Experimental setup schemes (Figures S1 and S2). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: [aromeros@quim.ucm.es](mailto:aromeros@quim.ucm.es). Phone/fax: 34913944171.

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support provided from FPU grant with reference AP2012-0250 from the Spanish Ministry of Education, Culture and Sports.

#### ■ NOTATION

$C_{\text{catdry}}$  = catalyst concentration,  $\text{g}_{\text{catdry}} \cdot \text{kg}^{-1}$

$C_j$  = concentration of the  $j$  compound,  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$C_{js}$  = concentration of the  $j$  compound adsorbed,  $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{catdry}}^{-1}$

$D$  = sum of produced dimers from cyclohexanone self-condensation

D1 = 1'-hydroxy-1,1'-bi(cyclohexyl)-2-one

D2 = 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone

D3 = 2-cyclohexylidencyclohexanone

$\Delta H_r^0$  = reaction enthalpy,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_a$  = activation energy,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

F1 = dodecahydrotriphenylene

F2 = trihydroxyperhydrotriphenylene

FTIR = Fourier transform infrared spectroscopy

$k_i^{\text{ap}}$  = apparent reaction rate constant for reaction  $r_i$ ,  $\text{kg} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_{i,0}$  = frequency factor for reaction  $r_i$ ,  $\text{kg}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_i$  = reaction rate constant for reaction  $r_i$ ,  $\text{kg}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$K_{\text{eq}}$  = equilibrium reaction constant for reaction

$K_{a,j}$  = adsorption equilibrium constant for compound  $j$ ,  $\text{kg} \cdot \text{mmol}^{-1}$

$n_j$  = mol of compound  $j$ , mmol

ONE = cyclohexanone

$P$  = pressure, bar

$R$  = ideal gas constant,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$r_i$  = reaction rate for the  $i$  reaction,  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}$

$R_j$  = production rate of  $j$  compounds,  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}$

RD = reactive distillation

SQR = residual sum of square,  $\sum (X_{i,\text{experimental}} - X_{i,\text{simulated}})^2$

$T$  = temperature, K

$T_s$  = sum of produced trimers from cyclohexanone self-condensation

T1 = 2,6-di(1-cyclohexenyl)cyclohexanone

T2 = 2-(1-cyclohexenyl)-6-cyclohexylidencyclohexanone

T3 = 2,6-dicyclohexylidencyclohexanone

$t$  = time, min

$W$  = weight of catalyst,  $\text{g}_{\text{catdry}}$

$W/Q_L$  = catalyst weight to liquid flow ratio,  $\text{g}_{\text{cat, dry}} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$

$X_{\text{ONE}}$  = cyclohexanone conversion

$Y_D$  = dimer yield defined as the ratio between millimoles of cyclohexanone to produce dimer and initial millimoles of cyclohexanone

$Y_T$  = trimer yield defined as the ratio between millimoles of cyclohexanone to produce trimer and initial millimoles of cyclohexanone

#### Subscripts

$i$  = reaction number  
 $j$  = compounds  
 $0$  = initial  
 $f$  = final  
 $s$  = adsorbed compound

#### Superscripts

$_{ap}$  = apparent  
 $_{st}$  = stoichiometric

#### REFERENCES

- (1) Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; Moran, W. C. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 1986; Vol. A5.
- (2) Wittcof, H. A.; Reuben, B. G. *Industrial Organic Chemicals*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996; pp 253–264.
- (3) Coelhan, M.; Bromig, K.-H.; Glas, K.; Roberts, A. L. Determination and levels of the biocide ortho-phenylphenol in canned beers from different countries. *J. Agr. Food Chem.* **2006**, *54*, 5731–5735.
- (4) Chen, Y.; Yuan, S.; Yin, H.; Chen, Z.; Mao, C. Kinetics of the reversible dimerization reaction of cyclohexanone over gamma-alumina catalyst. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *102*, 183–194.
- (5) Lorenzo, D.; Santos, A.; Simon, E.; Romero, A. Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2257–2265.
- (6) Ostermaier, J. J.; Russell, G. C. Method for making cyclohexanol and cyclohexanone. Patent US5892122 A, 1999.
- (7) Romero, A.; Santos, A.; Escrig, D.; Simon, E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed. *Appl. Catal., A* **2011**, *392*, 19–27.
- (8) Baeva, V. P.; Iogansen, A. V.; Kurkchi, G. A.; Furman, V. M. Aldol Condensation of Cyclohexanone. *Zh. Org. Khim.* **1974**, *10*, 1446–1448.
- (9) Trakhanov, P. K.; Kruk, V. S.; Maksimuk, Y. V. Base-catalyzed autocondensation of cyclohexanone. *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, *76*, 1955–1957.
- (10) Fodor, L. Method for reducing cyclohexenone content of a cyclohexenone-containing organic mixture. Patent US7199271 B2, 2007.
- (11) Yang, P.; Wang, Z.; Yu, J.; Liu, Q.; Xue, B.; Zhang, Z.; Wu, T. Preparation, characterization of hydrotalcites and the catalytic properties in synthesis of o-phenylphenol over Pt/CHT. *Chem. Res. Chinese U.* **2005**, *21*, 83–87.
- (12) Mahajan, Y. S.; Kamath, R. S.; Kumbhar, P. S.; Mahajani, S. M. Self-condensation of cyclohexanone over ion exchange resin catalysts: Kinetics and selectivity aspects. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 25–33.
- (13) Rohm & Haas Chemicals. Laboratory procedure for testing Amberlyst™ polymeric catalysts in organic synthesis. <http://www.ambetlyst.com> (accessed July 2014).
- (14) Aragon, J. M.; Vegas, J. M. R.; Jodra, L. G. Self-Condensation of Cyclohexanone Catalyzed by Amberlyst 15. Study of Diffusional Resistances and Deactivation of the Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 592–599.
- (15) Luyben, W. L.; Yu, C. C. *Reactive Distillation Design and Control*; Wiley, 2008.
- (16) Domingues, L.; Pinheiro, C. I. C.; Oliveira, N. M. C. Optimal design of reactive distillation systems: Application to the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE). *Comput. Chem. Eng.* **2014**, *64*, 81–94.
- (17) Pico, M. P.; Rosas, J. M.; Rodriguez, S.; Santos, A.; Romero, A. Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 2027–2038.
- (18) Plešek, J. Condensation aldol reaction of the aldol type II. Self-condensation of cyclohexanone. *Chem. Listy* **1956**, *50*, 252–257.
- (19) Rase, H. F.; Holmes, J. R. *Chemical reactor design for process plants*; Wiley: New York, 1977; Vol. 2.
- (20) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 546.

### Kinetic model of catalytic self-condensation of cyclohexanone over Amberlyst 15

**Author List:** David Lorenzo<sup>a</sup>, Ernesto Simón<sup>b</sup>, Aurora Santos<sup>c</sup> and Arturo Romero<sup>d\*</sup>

<sup>a,b,c,d</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

<sup>\*d</sup>Corresponding author: e-mail: aromeros@quim.ucm.es phone/fax: 34913944171

<sup>a</sup>email: dlorenzo@quim.ucm.es

<sup>b</sup>email: esimonc@quim.ucm.es

<sup>c</sup>email: aursan@quim.ucm.es

## FIGURE CAPTIONS

Figure S1. Experimental setup of the batch reactor experiments. a) runs 2-10 carried out with water distillation ( $P < 1$  bar); (b) runs 11–14 without water distillation.

Figure S2. Experimental setup for experiments carried out in a fixed bed reactor.

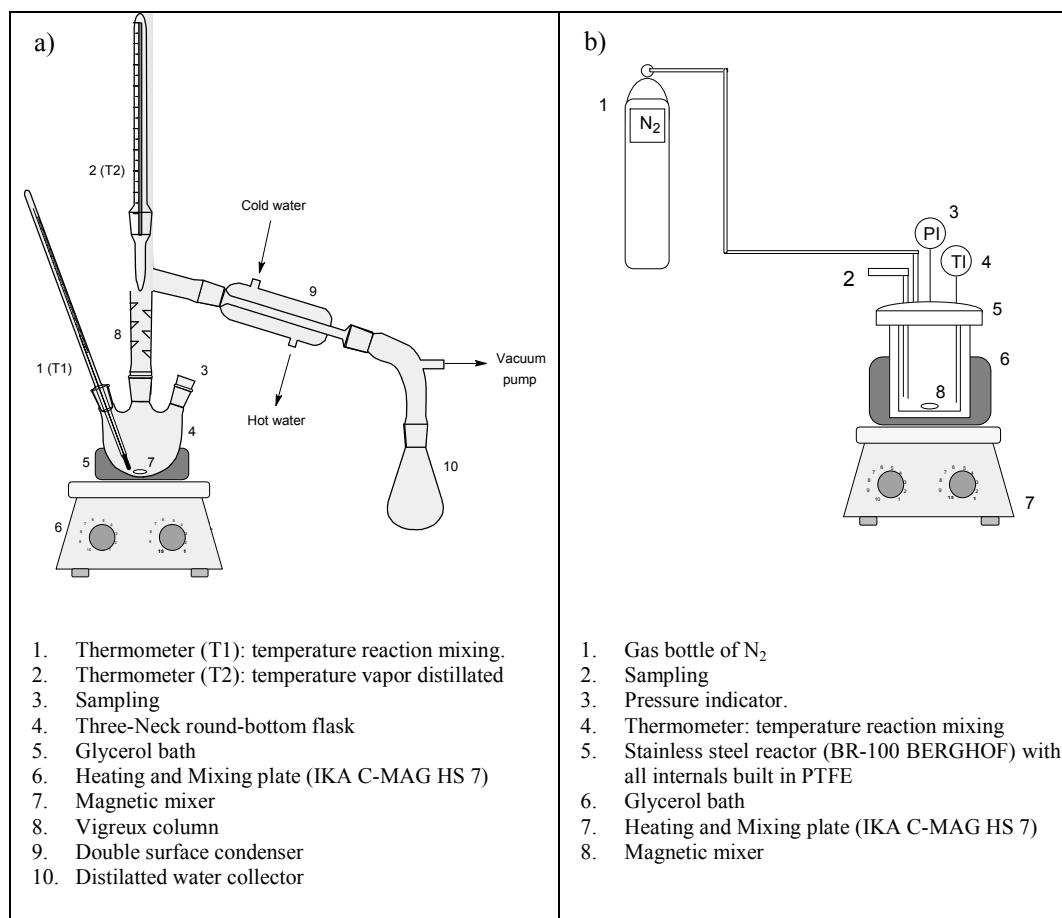


Figure S1. Experimental setup of the batch reactor experiments. a) runs 2-10 carried out with water distillation ( $P < 1$  bar); (b) runs 11-14 without water distillation.

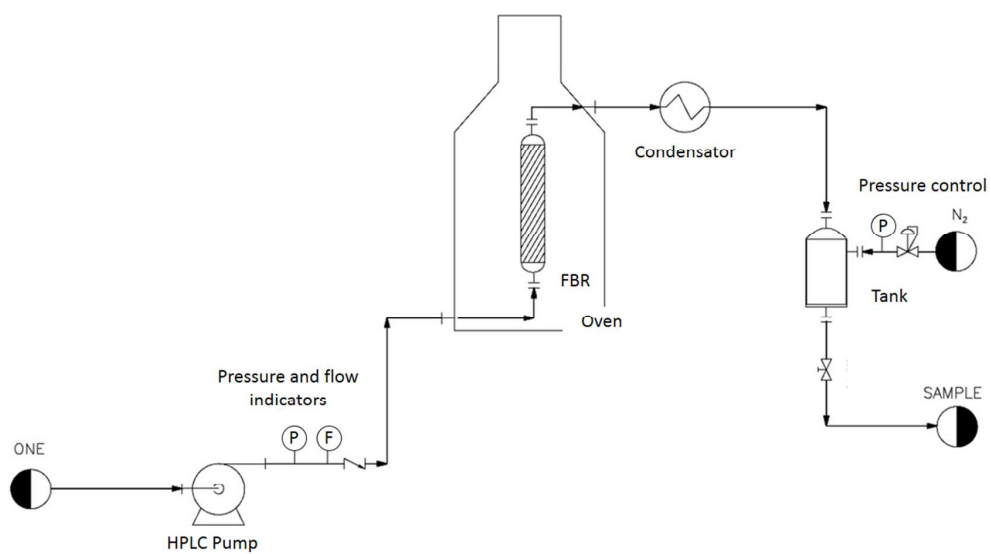


Figure S2. Experimental setup for experiments carried out in a fixed bed reactor.

---

## Artículo 3

---

***Título/title:*** Kinetics of alkali-catalyzed condensation of impurities in the cyclohexanone purification process.

***Autores/Authors:*** Lorenzo, D., Santos, A., Simón, E., Romero, A.

***Índice de impacto/ Impact Index (JCR):*** 2.60

***Revista/Journal:*** Industrial and Engineering Chemistry Research 52 (45), pp. 15780-15788.

***Citas (2016)/cited by:*** 2.


***Año de publicación/ publication year:*** 2013.



# Kinetics of Alkali-Catalyzed Condensation of Impurities in the Cyclohexanone Purification Process

David Lorenzo, Aurora Santos, Ernesto Simón, and Arturo Romero\*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

 Supporting Information

**ABSTRACT:** In the cyclohexanone purification process, some impurities, such as pentanal, hexanal, and 2-cyclohexen-1-one, must be removed in order to ensure good quality of nylon fibers in the caprolactam polymerization step. To do this, an industrial common practice is to add a homogeneous basic catalyst (such as sodium hydroxide, NaOH) to promote the condensation of these impurities with cyclohexanone because the condensation products are easily separated by distillation. In this study, a kinetic model for the catalytic condensation of each impurity was developed, including variables such as temperature, impurity concentration, and catalyst concentration. In order to fulfill this purpose, runs were carried out in a batch reactor containing 70 g of cyclohexanone and different contents of impurities. NaOH was used as the catalyst ( $C_{\text{NaOH}}$  values ranging from 2.5 to 30.0 mmol/kg). Runs were carried out by a nonisothermal procedure; the reaction temperature was changed from 298 to 423 K, and several temperature ramps were applied. All of the experiments were conducted at a pressure of 10 bar to ensure that all of the volatile compounds remained in the liquid phase. The products of the condensation reaction of each impurity with cyclohexanone were identified and quantified by gas chromatography/mass spectrometry. The reaction products found were as follows: 2-(1-pentenyl)cyclohexanone ( $A_1$ ) and 2-pentylidenecyclohexanone ( $A_2$ ), in which both isomers were lumped together and quantified as A; 2-(1-hexen-1-yl)cyclohexanone ( $B_1$ ) and 2-hexylidenecyclohexanone ( $B_2$ ), in which these isomers were lumped together and quantified as B; [1,1'-bicyclohexyl]-2,2'-dione ( $C_1$ ) and [1,1'-bicyclohexyl]-2,3'-dione ( $C_2$ ), in which both were lumped together as C. The kinetic parameters were estimated by data fitting. The estimated activation energies of impurity elimination were 3.47 kJ/mol for pentanal, 3.99 kJ/mol for hexanal, and 24.23 kJ/mol for 2-cyclohexen-1-one. This kinetic model reproduced the experimental results quite well. Moreover, experimental data from isothermal experiments were also reasonably well predicted with the model.

## 1. INTRODUCTION

Cyclohexanone is an important chemical intermediate used in  $\epsilon$ -caprolactam production to obtain nylon 6 and polyamide fibers. Cyclohexanone reacts with hydroxylamine in oleum media, and  $\epsilon$ -caprolactam is obtained later by Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime.<sup>1,2</sup> Cyclohexanone is mainly produced from cyclohexane. It is oxidized in the presence of catalytic metal salts to obtain a reaction mixture known as KA-oil, which contains cyclohexanone, cyclohexanol, and other impurities.<sup>2–4</sup>

Organic impurities present in  $\epsilon$ -caprolactam have marked negative effects on the quality of the polymer; therefore, the properties of the final product depend on the type and amount of impurities that  $\epsilon$ -caprolactam contains when it is polymerized.<sup>5–7</sup> These impurities can be the result of a transformation of the raw materials (cyclohexane, phenol, oleum, and hydroxylamine), products obtained in the intermediate steps (oxidation, hydrogenation, dehydrogenation, oximation, and rearrangement), and products resulting from auxiliary operations in the process (neutralization, extraction, and rectification).<sup>7</sup> This work focuses on the impurities from cyclohexane oxidation when cyclohexane is used as a raw material. In this case, the most important impurities are produced from the oxidation of compounds in cyclohexane such as *n*-pentane, *n*-hexane, methylcyclohexane, *n*-heptane, and methylcyclopentanone.<sup>2</sup> In this way, these reactants can form different organic compounds, such as aldehydes, ketones, esters, ethers, or carboxylic acids,<sup>2–4</sup>

that have to be removed during the cyclohexanone purification process.

Cyclohexanone is separated from cyclohexanol by rectification, and cyclohexanol is further dehydrogenated to cyclohexanone.<sup>8</sup> The cyclohexanone purification process depends severely on the impurities that must be removed. This process is widely described in the literature.<sup>3,4,9,10</sup> The most common method starts to feed the KA-oil mixture in a rectification column under vacuum where impurities with boiling points lower than that of cyclohexanone are removed in the head fraction. Pure cyclohexanone is obtained in a second stage of rectification at vacuum pressure; however, some impurities, whose boiling points are similar to that of cyclohexanone (155 °C), are only partially eliminated. Finally, the bottom stream from this second column is fed to a third distillation stage, where compounds with the highest boiling point are eliminated from the cyclohexanol mixture. Then, cyclohexanol is conducted into a dehydrogenation reactor to generate cyclohexanone, which is recirculated to the process.<sup>3</sup> A flowchart of the cyclohexanone purification process is depicted in Figure 1. High-purity

Received: August 1, 2013

Revised: October 10, 2013

Accepted: October 14, 2013

Published: October 14, 2013

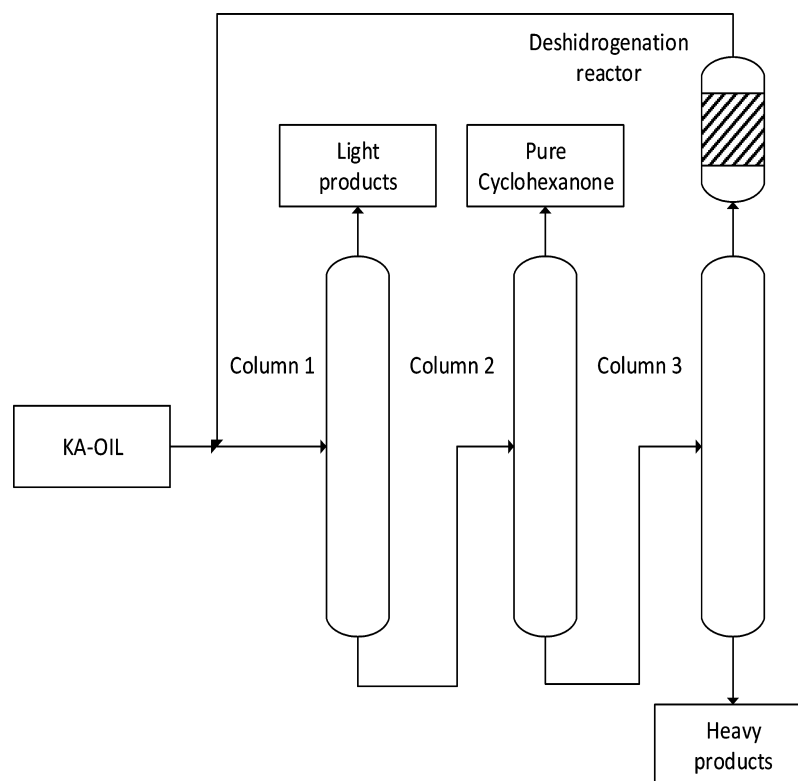


Figure 1. Flowchart of the cyclohexanone purification process.

cyclohexanone is obtained from the separation process, although a minimal content of impurities is found.

In the literature, common impurities affecting the cyclohexanone quality are pentanal, hexanal, and 2-cyclohexenone.<sup>3–5,10</sup> Linear aldehydes are produced by oxidation of *n*-pentane and *n*-hexane contained in the cyclohexane stream. Unsaturated cyclic ketone is obtained in both the cyclohexane oxidation and cyclohexanol dehydrogenation<sup>8</sup> steps. If these compounds are present in cyclohexanone and, thus, in the following transformation stages in the nylon manufacture process (oximation, Beckmann rearrangement, and polymerization), the mechanical strength of the polyamide fiber produced will fall below the minimum requirements.

It has been found that the concentration of pentanal and hexanal is preferably lower than 90 mg of total impurities per 1 kg of cyclohexanone.<sup>10</sup> If 2-cyclohexen-1-one is present in cyclohexanone, 2-cyclohexen-1-one will evolve into the corresponding unsaturated oxime during oximation and to the unsaturated lactam in the Beckmann rearrangement stage. After polycondensation, the unsaturated lactam, azocyclohepten-2-one, produces a rubber that dramatically reduces the quality of nylon and its permanganate number (PZ). Commercial caprolactam has a PZ number of 22500 s; if the concentration of azocyclohepten-2-one increases by 25 mg/kg of caprolactam, the PZ number is lower than 2500 s.<sup>5</sup>

It was noticed that a simple distillation was not effective for the removal of all of these impurities. Some patents describe methods to reduce the aldehydes and unsaturated compounds in a mixture of cyclohexanone<sup>3,10,11</sup> using an alkali to promote aldol condensation reactions. On the other hand, cyclohexanone can also react by aldol condensation catalyzed by alkali producing two dimers, namely, 2-(1-cyclohexen-1-yl)cyclohexanone and 2-

cyclohexylidencyclohexanone. It is desirable to minimize the amount of these dimers in caprolactam production because it implies a loss of raw material.<sup>12</sup>

Therefore, because cyclohexanone has to be purified by reactive distillation catalyzed by alkali to eliminate aldehydes (pentanal and hexanal) and unsaturated compounds (2-cyclohexen-1-one), knowledge of the kinetics of these reactions would be helpful for the design of the separation process because it could be used to reduce the cyclohexanone losses in the distillation tower.

In this work, sodium hydroxide was used as the catalyst. Two types of condensation, linear aldehydes and 2-cyclohexen-1-one, were studied. A kinetic model was obtained under nonisothermal conditions, with the temperature and catalyst concentration as variables. In practice, the aforementioned reactions could take place at different temperatures because of the gradient in the distillation column. For this reason, the experiments were carried out in nonisothermal conditions using a temperature ramp. This also allowed one to obtain kinetic data of reactions involving compounds with different volatilities in the same run. Besides, if the reactions involved in the parallel step have different activation energies, kinetic studies for all reactions cannot be performed simultaneously using an isothermal procedure.<sup>13,14</sup> Therefore, using techniques based on a programmed temperature ramp, the time needed for kinetic studies was considerably shorter than that required when using isothermal runs.<sup>15</sup> However, the kinetic model obtained was validated by predicting results obtained at isothermal conditions. Moreover, condensation products were identified and quantified, and the reaction mechanism was elucidated.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Chemicals and Catalyst.** Pentanal (97%; Aldrich, catalog no. 11013-2), hexanal (Aldrich, catalog no. 11560-6), 2-cyclohexen-1-one (Aldrich, catalog no. 100962541), cyclohexanone (Fluka, catalog no. 29135), 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone, containing ca. 10% 2-cyclohexylidencyclohexanone (Alfa Aesar, catalog no. L09798), (1,1'-bicyclohexyl)-1,1'-diol (Aldrich, catalog no. S680354), and 1-4-benzodioxane (Aldrich, catalog no. 179000) were used as reactants or standards. Sodium hydroxide (NaOH) pellets, extra pure (Riedel-de Haën, catalog no. 06203), were used as the catalyst.

**2.2. Catalytic Activity Runs.** Runs for the catalytic removal of impurities were conducted in a stirred batch reactor. In nonisothermal runs, a temperature ramp was programmed by a PID controller and data logger (Berghof BTC-3000). In these runs, 70 g of cyclohexanone doped with impurity/ies and NaOH as the catalyst was initially added to the reactor. Runs were conducted at a pressure of 10 bar in order to avoid losses of impurities into the gas phase; the experimental setup used is schematized in Figure 2. Water is the most volatile compound, whose vapor pressure is 4.7 bar at 423 K. Therefore, a pressure of 10 bar is considered high enough to keep all of the compounds in the liquid phase. A stainless steel reactor (Berghof BR-100) with all internal parts constructed of poly(tetrafluoroethylene) was used. The catalyst concentrations were 2.5, 5, 12.5, and 30

mmol/kg. After the catalyst was added, the reactor was closed and pressurized. Nitrogen from a gas bottle was fed into the reactor to reach the desired pressure. The operating temperatures ranged from 298 to 423 K and varied with different temperature ramps. Temperatures above 423 K were not used in order to reflect the real conditions in the distillation column. Moreover, the extent of the reaction was negligible in the absence of catalyst.

Isothermal runs were performed by heating 70 g of cyclohexanone with a fixed amount of catalyst to the required temperature. When the temperature reached the desired value, the mixture of impurities was injected (zero time) using a loop and the reactor pressure was increased to 10 bar.

In every run, the catalyst was added as an aqueous solution of NaOH (25% w/w). The concentrations of the impurities used were 58 mmol/kg pentanal, 50 mmol/kg hexanal, and 52 mmol/kg 2-cyclohexen-1-one. To guarantee perfect mixing, agitation was kept at a medium-high level.

The experimental conditions for all runs are summarized in Table SI-1 of the Supporting Information (SI). Ramps from  $T_0$  to  $T_f$  were executed at several heating rates,  $dT/dt$ , as shown in Table SI-1 of the SI. Once  $T_f$  was reached (corresponding to a  $t_f$  time), the run was performed under isothermal conditions. Runs 1–4 were carried out at 12.5 mmol/kg NaOH. In runs 1–3, cyclohexanone was doped with a single impurity, while in run 4, a mixture of impurities was initially added.

Runs 5–8 were conducted after doping cyclohexanone with a fixed mixture of the three studied impurities, changing the catalyst concentration. Two temperature ramps were also utilized.

Runs 9–14 were operated at isothermal conditions to validate the model at different catalyst concentrations and temperatures.

Duplicate tests were performed, and the average value was used with an experimental error lower than 5%. All of the runs were stopped at 5 h. The samples at different reaction times were collected and analyzed by gas chromatography (GC).

**2.3. Analytical Methods.** The cyclohexanone concentration was determined by GC/flame ionization detection (FID; HP 6890). A semicapillary HP-50+ column (15 m  $\times$  0.53 mm i.d.  $\times$  1  $\mu$ m) was used. Dimers and condensation products, which were obtained from impurities, were identified and quantified by GC/MS (HP 6890N MSD 5975B). A HP-5 column (30 m  $\times$  0.32 mm i.d.  $\times$  0.25  $\mu$ m) was used for the analyses of these compounds. Pentanal, hexanal, and 2-cyclohexen-1-one were identified and quantified using a capillary INNOWAX column (60 m  $\times$  0.32 mm i.d.  $\times$  0.25  $\mu$ m). For every quantification, 1,4-benzodioxane was used as the ISTD for calibration. The identified compounds unavailable as commercial products, such as 2-(1-pentenyl)-cyclohexanone, 2-(1-hexen-1-yl)cyclohexanone, 2-pentylidene cyclohexanone, and 2-hexylidenecyclohexanone, were assigned to the intermediate response between cyclohexanone and each impurity. The response of 1,1'-bicyclohexyl-2,2'-dione and 1,1'-bicyclohexyl-2,3'-dione was assigned to 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone. Therefore, concentrations calculated for these condensation products can be affected by some degree of uncertainty.

The catalyst concentration was measured by atomic emission spectroscopy (Agilent Technology MP-4100).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Reaction Scheme.** The main reaction products identified by GC/MS were 2-(1-pentenyl)cyclohexanone ( $A_1$ ), 2-pentylidenecyclohexanone ( $A_2$ ), 2-(1-hexen-1-yl)-

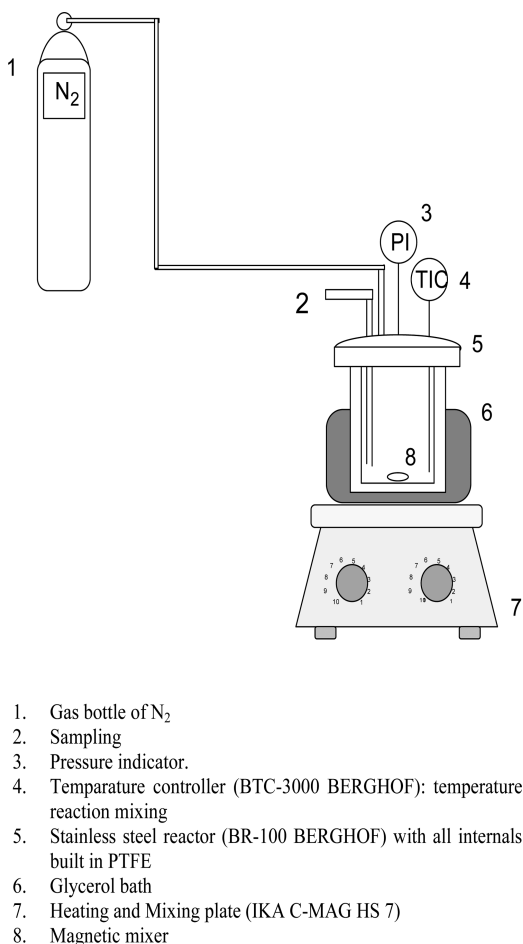
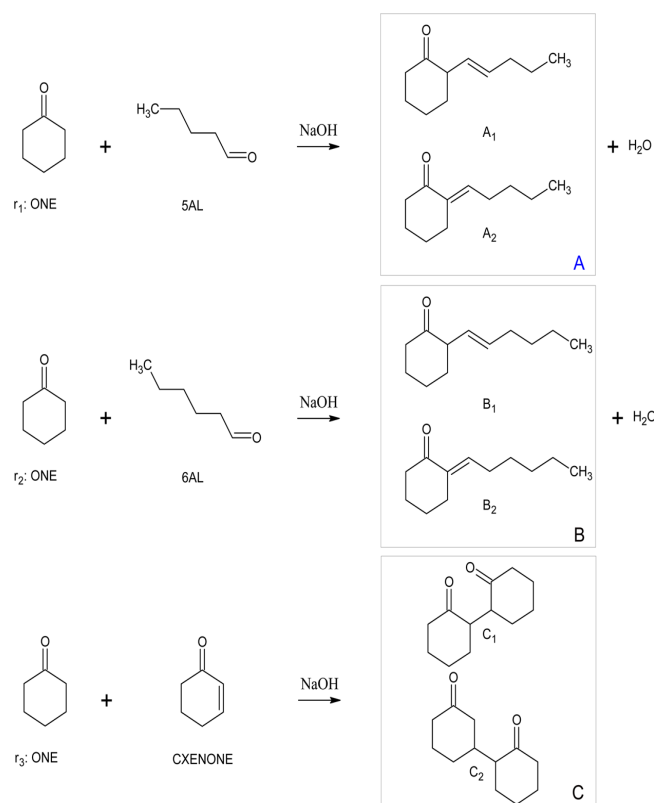


Figure 2. Experimental setup.



**Figure 3.** Reaction scheme for pentanal (5AL), hexanal (6AL), and 2-cyclohexen-1-one (CXENONE) condensation with cyclohexanone (ONE) catalyzed by NaOH.

cyclohexanone ( $B_1$ ), 2-hexylidenecyclohexanone ( $B_2$ ), 1,1'-bicyclohexyl-2,3'-dione ( $C_1$ ), and 1,1'-bicyclohexyl-2,2'-dione ( $C_2$ ). Isomers  $A_1$  and  $A_2$  were lumped together and quantified as A, isomers  $B_1$  and  $B_2$  were lumped together and quantified as B, and isomers  $C_1$  and  $C_2$  were lumped together and quantified as C.

From the condensation compounds detected, the reaction scheme in Figure 3 is proposed. Hexanal and pentanal react by aldol condensation with cyclohexanone. On the other hand, 2-cyclohexenone and cyclohexanone could react by Michael addition.<sup>16</sup> Condensation products have a higher boiling point than cyclohexanone and can be easily separated by distillation in further purification steps.

The influence of the presence of other impurities on the reaction rate of a particular impurity can be analyzed from the results in run 1–4 in Table SI-1 of the SI. The conversion of each impurity versus time is shown in Figure 4. As can be seen, the conversion of an impurity with respect to time was not affected by the presence of other impurities, as expected for the independent reaction scheme proposed in Figure 3.

The conversion of impurities was calculated as follows:

$$X_i = \frac{W_{i,0} - W_i}{W_{i,0}} \quad (1)$$

where  $W_i$  is the mass concentration of each impurity and cyclohexanone.

**3.2. Influence of the Catalyst Concentration and Temperature.** The influence of the temperature and catalyst concentration on the conversion of impurities and yield of the

condensation product was analyzed in runs 5–8. The results obtained are shown in Figures 5–7.

The yield of the detected condensation product of a given impurity with cyclohexanone was calculated using the following equation:

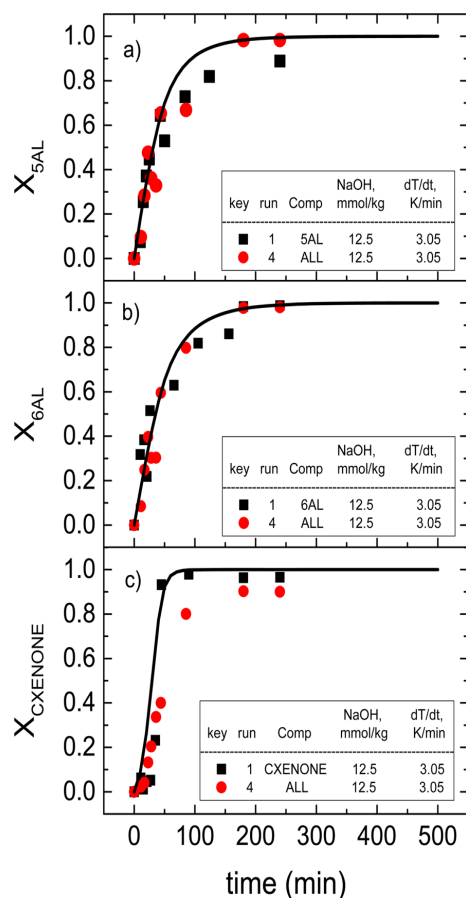
$$Y_j = \frac{C_j}{C_{i,0}} \quad j = A, B, \quad C_i = 5AL, 6AL, CXENONE \quad (2)$$

where  $C_j$  and  $C_{i,0}$  are expressed as mmol/kg.

Conversion of pentanal, hexanal, and 2-cyclohexenone with respect to time in runs 5–8 is plotted in Figures 5a, 6a, and 7a, respectively. In Figures 5b, 6b, and 7b, the yield of each impurity versus conversion is shown. The products from cyclohexanone self-condensation, 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone and 2-cyclohexylidencyclohexanone (isomers lumped as D), obtained in runs 1–8 are graphed versus time in Figure 8.

Figures 5a, 6a, and 7a show that in runs with the same temperature ramp (0.48 K/min in runs 5 and 6 and 0.97 K/min in runs 7 and 8) impurity conversion versus time increased as the catalyst concentration increased. Furthermore, runs completed at the same catalyst concentration using different ramps (runs 4 and 7, with 12.5 mmol/kg NaOH) exhibited increasing conversion of impurities versus time as the heating rate rose.

Upon analysis of the results in Figures 5a and 6a, it can be seen that the profiles obtained for both aldehydes, at the same reaction conditions, have similar trends, thus indicating that hexanal and pentanal reaction rates could have similar activation energies. On the other hand, the conversion of 2-cyclohexen-1-one (unsaturated cyclic ketone) at a given time, heating ramp, and

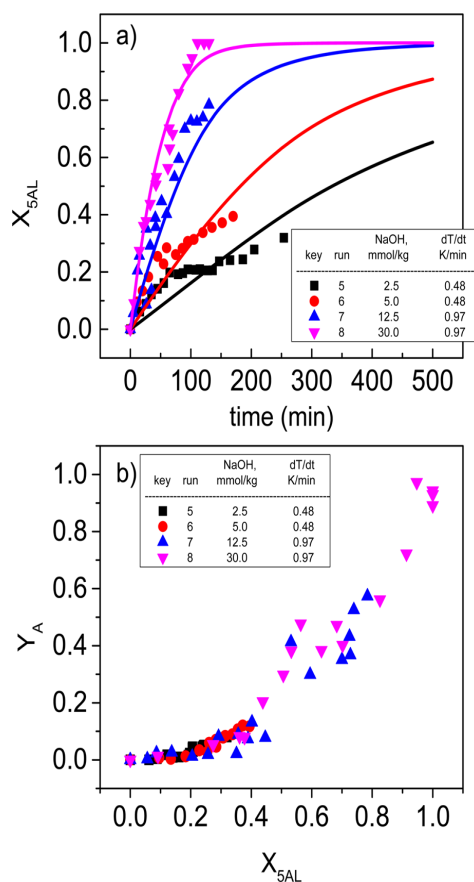


**Figure 4.** Impurity conversion versus time in runs 1–4: (a) pentanal conversion; (b) hexanal conversion; (c) 2-cyclohexen-1-one. Square symbols depict the experimental values when only one impurity was used, and circle symbols depict the experimental values when all impurities were added to the reaction mixture. Lines show the values predicted by eqs 20–22.

catalyst concentration was lower than that obtained for the aldehydes, as can be deduced by a comparison of the results in Figure 7a and those plotted in Figures 5a and 6a. Therefore, the activation energy of the reaction of unsaturated cyclic ketone with cyclohexanone is higher than the corresponding activation energies of condensation of pentanal and hexanal with cyclohexanone.

Additionally, the yield of the product from self-condensation of cyclohexanone (lumped as D) obtained in runs 1–8 was quite low, as can be seen in Figure 8. Therefore, the activation energy of the cyclohexanone self-condensation reaction should be higher than that of the reactions of pentanal, hexanal, and 2-cyclohexen-1-one with cyclohexanone. Consequently, the loss of cyclohexanone from the self-condensation reaction could be reduced by using a lower temperature than that required for condensation of impurities, with this temperature ramp being convenient for both scopes.

In Figures 5b and 6b, the yield of pentanal and hexanal product condensation ( $Y_A$  and  $Y_B$ , respectively) is presented versus the corresponding conversion of impurity. As can be seen, similar trends were obtained for all runs, independent of the temperature ramp or catalyst concentration. It was noticed that, at low conversion of the impurity, the yields of A and B lumped species

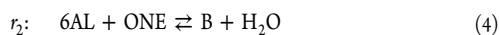
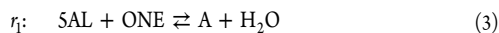


**Figure 5.** Results obtained in runs 5–8: (a) pentanal conversion versus reaction time (solid lines depict the simulated values predicted by eqs 20–22); (b) A yield versus impurity conversion (symbols depict experimental data).

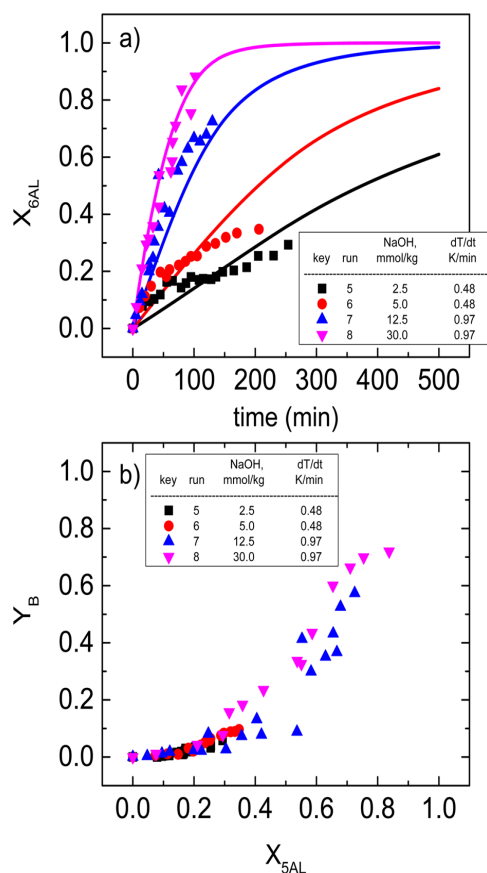
were lower than expected (values under the bisector), while as the conversion of the impurity increased, the yield of the condensation product approached the expected value. This could be explained if precursors (adducts) of A and B are produced as nondehydrated species from aldehyde and cyclohexanone condensation. Each precursor would produce A and B by dehydration. The adduct from cyclohexanone self-condensation was previously described.<sup>12</sup>

On the other hand, a different trend was found for the condensation product of 2-cyclohexen-1-one with cyclohexanone. As can be seen in Figure 7b, conversion of the impurity and the yield of the condensation product have similar values. This fact agrees with the mechanism proposed for the condensation reaction between 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone, following a Michael addition mechanism that does not involve a dehydration step.<sup>16</sup>

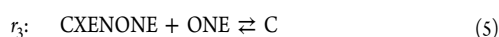
**3.3. Kinetic Model.** A reaction scheme for catalytic condensation in the liquid phase of pentanal ( $r_1$ ), hexanal ( $r_2$ ), and 2-cyclohexen-1-one ( $r_3$ ) with cyclohexanone was proposed as a set of independent reactions. Also, self-condensation of cyclohexanone in the liquid phase was taken into account ( $r_4$ ). A, B, C, and D were considered as lumped species:







**Figure 6.** Results obtained in runs 5–8: (a) hexanal conversion versus reaction time (solid lines depict the simulated values predicted by eqs 20–22); (b) B yield versus impurity conversion (symbols depict experimental data).



As shown in Figure 8, in runs 5–8 the cyclohexanone self-condensation extension showed low values when the conversion of impurities was complete. Therefore, the small amount of water produced in runs 1–8 allows us to consider that the condensation reactions of impurities are irreversible reactions at the conditions tested. As can be seen, experimental values of the cyclohexanone concentration are well predicted using the kinetic equation previously obtained for its self-condensation reaction.<sup>12</sup> At the highest catalyst concentration and temperature used (run 8), a significant conversion of cyclohexanone was obtained. However, the extent of the reaction was limited by the equilibrium because of the presence of water in the liquid media at 10 bar.

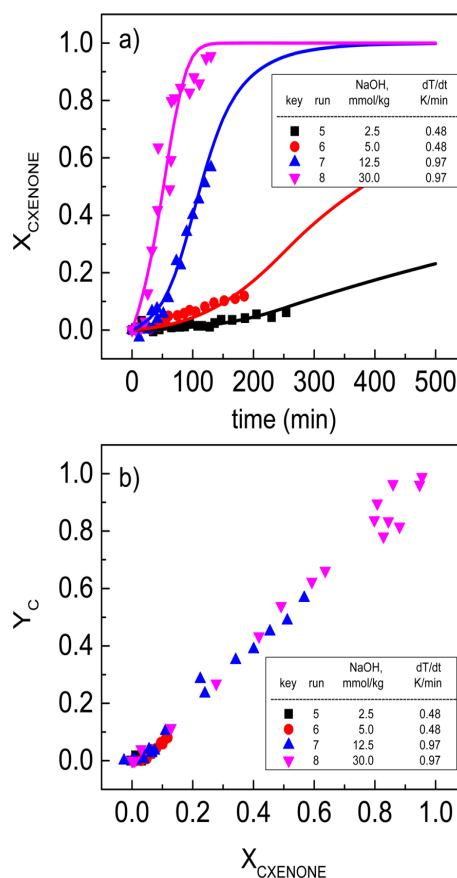
Hence, the reaction rate for each impurity could be expressed by means of the following kinetic equations:

$$r_1 = k_1(C_{\text{ONE}}C_{\text{5AL}}) \quad (7)$$

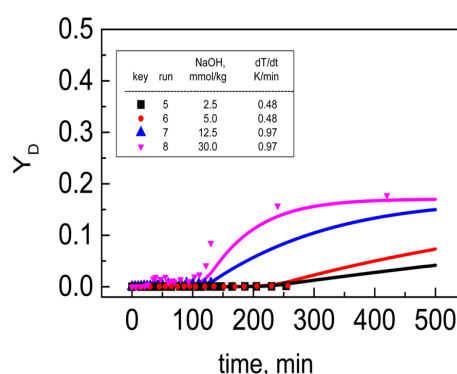
$$r_2 = k_2(C_{\text{ONE}}C_{\text{6AL}}) \quad (8)$$

$$r_3 = k_3(C_{\text{ONE}}C_{\text{CXENONE}}) \quad (9)$$

where  $C_{\text{5AL}}$ ,  $C_{\text{6AL}}$ ,  $C_{\text{CXENONE}}$ , and  $C_{\text{ONE}}$  (mmol/kg) are the concentrations of pentanal, hexanal, 2-cyclohexen-1-one, and



**Figure 7.** Results obtained in runs 5–8: (a) 2-cyclohexen-1-one conversion versus reaction time at different temperature ramp types (solid lines depict the simulated values predicted by eqs 20–22); (b) C yield versus impurity conversion (symbols depict experimental data).



**Figure 8.** Experimental (symbols) and predicted by eqs 16 and 18 (lines) D yield versus reaction time in runs 4–8.

cyclohexanone, respectively, and  $k_j$  values the apparent kinetic constants for each reaction.

The kinetic equation for cyclohexanone condensation was calculated as follows:<sup>12</sup>

$$r_4 = k_4 \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{D}}C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (10)$$

where  $C_D$  and  $C_{H_2O}$  are the concentrations of dimer from cyclohexanone self-condensation and water, respectively, and  $K_{eq}$  is the equilibrium constant for this reaction.

The apparent kinetic constants in eqs 7–9 take into account the contribution of the catalyst concentration. The reaction rate was considered as a potential function of the catalyst concentration as given below:

$$k_k = k_{c,k} (C_{NaOH})^n \quad (11)$$

The actual kinetic constant,  $k_{c,k}$ , for each reaction is expected to depend on the temperature according to an Arrhenius equation as follows:

$$k_{c,k} = k_{0,k} \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{RT}\right) \quad (12)$$

The mass balance for pentanal, hexanal, and 2-cyclohexen-1-one in the batch reaction, assuming perfect mixing, can be expressed as follows:

$$C_{SAL} = \int_{C_{SAL,0}}^{C_{SAL,0}} R_{SAL} dt = \int_{C_{SAL,0}}^{C_{SAL,0}} -r_1 dt \quad (13)$$

$$C_{6AL} = \int_{C_{6AL,0}}^{C_{6AL,0}} R_{6AL} dt = \int_{C_{6AL,0}}^{C_{6AL,0}} -r_2 dt \quad (14)$$

$$C_{CXENONE} = \int_{C_{CXENONE,0}}^{C_{CXENONE,0}} R_{CXENONE} dt = \int_{C_{CXENONE,0}}^{C_{CXENONE,0}} -r_3 dt \quad (15)$$

where  $R_{SAL}$ ,  $R_{6AL}$ ,  $R_{CXENONE}$  are the corresponding production rates (mmol/kg·min).

The cyclohexanone and dimer concentrations can be predicted as follows:

$$\frac{dC_D}{dt} = R_D = r_4 \quad (16)$$

$$\frac{dC_{ONE}}{dt} = R_{ONE} = -2r_4 \quad (17)$$

Equation 17 assumes a small contribution of impurities to the change of the concentration of cyclohexanone because of the lower impurity contents used. The kinetic equation for reaction (4) was obtained elsewhere<sup>12</sup> and is given in eq 18.

$$r_4 = \left[ 1.56 \times 10^8 \exp\left(-\frac{15944}{T}\right) C_{NaOH} \right] \left[ C_{ONE}^2 - \frac{C_{H_2O} C_D}{1.50 \times 10^6 \exp\left(-\frac{7118}{T}\right)} \right] \quad (18)$$

The concentration of water can be calculated by stoichiometry:

$$C_{H_2O} = -\frac{1}{2}(C_{SA} - C_{SAL,0}) - \frac{1}{2}(C_{6AL} - C_{6AL,0}) + \frac{1}{2}(C_{CXENONE} - C_{CXENONE,0}) - \frac{1}{2}(C_{ONE} - C_{ONE,0}) \quad (19)$$

Equations 13–15 were fitted to evolution of the experimental concentrations of impurities obtained in runs 5–8. The concentrations of D and ONE were predicted with time by integration of eqs 16 and 17 employing eq 18. Nonlinear

regression (Marquardt algorithm) coupled with the Runge–Kutta algorithm was used in the fitting procedure. The kinetic parameters obtained by fitting to the observed data are summarized in Table 1. The residual sum of squares was

**Table 1. Kinetic Parameter Values Estimated by Fitting to Experimental Data  $X_i$  versus  $t$  Obtained in Runs 4–8 to Equations 13–15**

parameter	value	standard error
$E_{a,1}/R$ , K	417	16
$k_{1,0}$ , kg <sup>2</sup> /mmol <sub>NaOH</sub> ·min·mmol	$2.52 \times 10^{-7}$	$1.35 \times 10^{-8}$
$n_1$	0.98	0.11
$E_{a,2}/R$ , K	480	16
$k_{2,0}$ , kg <sup>2</sup> /mmol <sub>NaOH</sub> ·min·mmol	$2.62 \times 10^{-7}$	$1.38 \times 10^{-8}$
$n_2$	1.03	0.07
$E_{a,3}/R$ , K	2914	22
$k_{3,0}$ , kg <sup>3</sup> /mmol <sub>NaOH</sub> <sup>2</sup> ·min·mmol	$1.23 \times 10^{-5}$	$7.36 \times 10^{-7}$
$n_3$	1.97	0.12
SQR, (mmol·kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	5.2	5.2

calculated by a comparison of the experimental data to those predicted by the kinetic model. The standard deviation is also provided in Table 1. The kinetic expressions obtained are given in eqs 20–22:

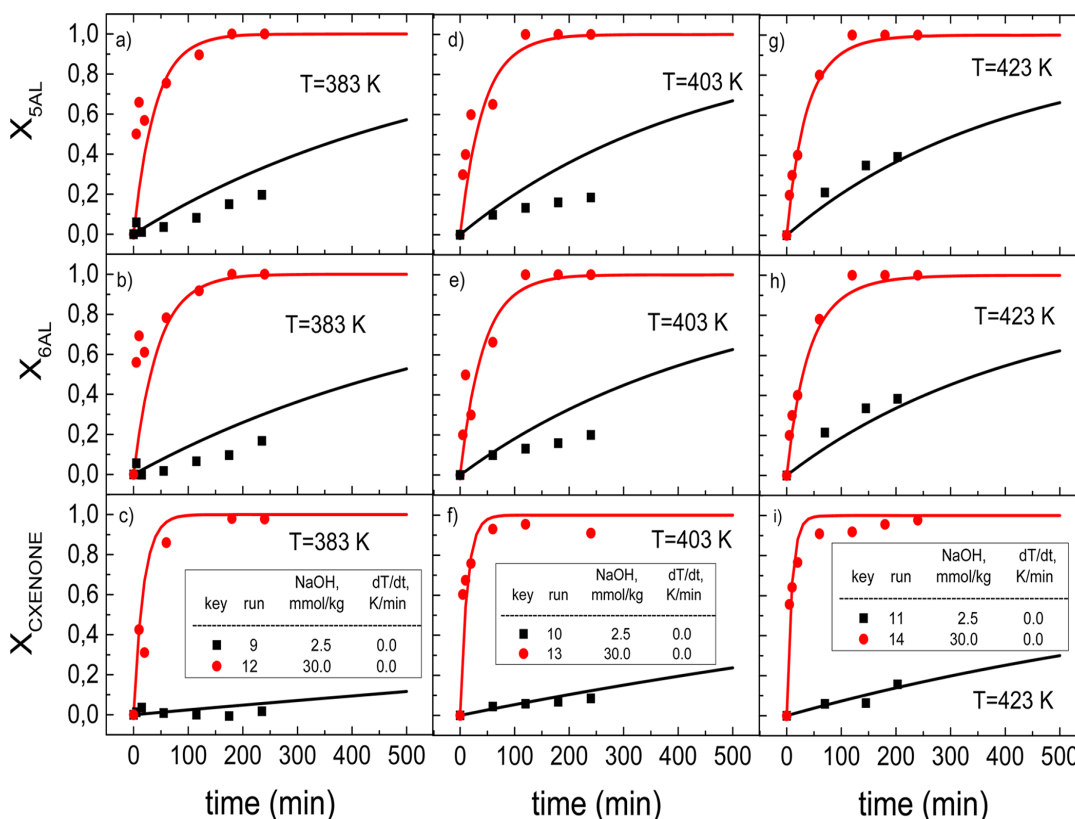
$$r_1 = 2.52 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{417}{T}\right) C_{NaOH} (C_{SAL} C_{ONE}) \quad (20)$$

$$r_2 = 2.62 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{480}{T}\right) C_{NaOH} (C_{6AL} C_{ONE}) \quad (21)$$

$$r_3 = 1.23 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{2914}{T}\right) C_{NaOH}^2 (C_{CXENONE} C_{ONE}) \quad (22)$$

where  $r_i$  is expressed in mmol of impurity/kg·min,  $T$  in K,  $C_{NaOH}$  in mmol/kg, and  $C_i$  ( $i$  = ONE, SAL, 6AL, and CXENONE) in mmol/kg.

Values of the experimental conversion of each impurity ( $X_i$ ) predicted using kinetic equations 20–22 are plotted as lines in Figures 4, 5a, 6a, and 7a. As can be seen, a good agreement between the experimental and predicted impurity conversions was achieved at the higher NaOH concentrations (runs 7 and 8). However, when lower concentrations of NaOH were used (runs 5 and 6), a deviation between the predicted and experimental conversions for pentanal and hexanal is noticed. In these runs, a significant adduct concentration (hydrated condensation dimer) could be inferred from the A or B concentrations obtained with the aldehyde conversion (Figures 5b and 6b). Aldehyde condensation with cyclohexanone involves formation of the adduct as a first step and is a reversible reaction. Therefore, a slow disappearance of this precursor at low catalyst concentration could explain the low experimental conversion values obtained for pentanal and hexanal. Because 2-cyclohexen-1-one does not form this adduct, a good agreement between the experimental and simulated values was obtained in all runs. Finally, the kinetic model was validated by predicting the conversion profiles as a function of the reaction time, at different catalyst concentrations and temperatures from isothermal runs (runs 9–14). Conversions of experimentally obtained impurities (symbols) and those predicted by using eqs 20–22 (lines) are shown in Figure 9. As can be seen, the proposed kinetic model fits the experimental data quite well.



**Figure 9.** Impurity conversions versus reaction time in runs 9–14: (a) pentanal at 383 K; (b) hexanal at 383 K; (c) 2-cyclohexen-1-one at 383 K; (d) pentanal at 403 K; (e) hexanal at 403 K; (f) 2-cyclohexen-1-one at 403 K; (g) pentanal at 423 K; (h) hexanal at 423 K; (i) 2-cyclohexen-1-one at 423 K. Symbols depict the experimental data, and solid lines depict the simulated values predicted by eqs 20–22.

#### 4. CONCLUSIONS

The kinetic model obtained for the alkali-catalyzed condensation of pentanal, hexanal, and 2-cyclohexen-1-one with cyclohexanone provides a valuable tool. It can be used to design the cyclohexanone purification process because these impurities react further, having a severely negative effect on the quality of the fiber obtained. NaOH proved to be an efficient catalyst for the condensation reactions.

Two different condensation mechanisms were proposed to describe the reaction depending on the functional group of the impurity being considered. On the one hand, aldol condensation of aldehydes with cyclohexanone occurs in an in-series reaction, where nondehydrated adducts are assumed to be the first condensation species, further reacting to the dehydrated compounds 2-(1-pentenyl)cyclohexanone ( $A_1$ ), 2-pentylidene-cyclohexanone ( $A_2$ ), 2-(1-hexen-1-yl)cyclohexanone ( $B_1$ ), and 2-hexylidenecyclohexanone ( $B_2$ ). On the other hand, cyclohexanone and cyclic unsaturated ketone directly react by Michael addition, producing [1,1'-bicyclohexyl]-2,2'-dione (C).

The estimated activation energies of the production rates of species A–C were 3.47, 3.99, and 24.23 kJ/mol, respectively. Therefore, the activation energies of the aldehydes were lower than that of 2-cyclohexen-1-one. Moreover, these values are much lower than the activation energy of cyclohexanone self-condensation found elsewhere (132.6 kJ/mol). For this reason, a lower reaction temperature could achieve removal of these impurities, minimizing the loss of cyclohexanone by self-condensation. Consequently, the kinetic model developed in

this work for pentanal, hexanal, and 2-cyclohexen-1-one condensation with cyclohexanone and the previously obtained<sup>12</sup> model for cyclohexanone self-condensation could be useful for optimizing the industrial cyclohexanone purification process.

The kinetic model obtained under nonisothermal conditions was able to accurately predict the profiles of impurities obtained in isothermal runs.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

Experimental conditions for all runs (Table SI-1). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: [aromeros@quim.ucm.es](mailto:aromeros@quim.ucm.es). Phone/fax: 34913944171.

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful for an FPU grant with reference AP2012-0250 from the Spanish Ministry of Education, Culture and Sports.

#### ■ NOTATION

SAL=pentanal

6AL=hexanal



A=sum of the isomers produced from pentanal and cyclohexanone

A<sub>1</sub>=2-(1-pentenyl)cyclohexanone

A<sub>2</sub>=2-pentylidenecyclohexanone

B=sum of the isomers produced from hexanal and cyclohexanone

B<sub>1</sub>=2-(1-hexen-1-yl)cyclohexanone

B<sub>2</sub>=2-hexylidenecyclohexanone

C=sum of the isomers produced from 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone

C<sub>1</sub>=1,1'-bicyclohexyl-2,3'-dione

C<sub>2</sub>=1,1'-bicyclohexyl-2,2'-dione

C<sub>j</sub>=concentration of compound j, mmol/kg

C<sub>k</sub>=concentration of compound k, mmol/kg

CXENONE=2-cyclohexen-1-one

D=sum of the dimers produced from cyclohexanone self-condensation

dT/dt=temperature ramp, K/min

E<sub>a</sub>=activation energy, kJ/mol

k=apparent reaction rate constant for reaction r<sub>j</sub>, kg<sup>2</sup>/mmol<sup>2</sup>·min

k<sub>0</sub>=frequency factor for reaction r<sub>j</sub>, kg<sup>2</sup>/mmol<sup>2</sup>·mmol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·min

k<sub>c</sub>=reaction rate constant for reaction r<sub>j</sub>, kg<sup>2</sup>/mmol<sup>2</sup>·mmol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·min

K<sub>eq</sub>=equilibrium reaction constant for reaction r<sub>4</sub>

n=order rate for catalysis action

ONE=cyclohexanone

P=pressure, bar

PZ=permanganate number, s

R=ideal gas constant, J/mol·K

R<sub>j</sub>=reaction rate for reaction j, mmol/kg·min

R<sub>i</sub>=production rate of compound i, mmol/kg·min

SQR=residual sum of square,  $\sum (X_{i,\text{experimental}} - X_{i,\text{simulated}})^2$

T=temperature, K

t=time, min

W<sub>j</sub>=weight of compound j

X<sub>c</sub>=cyclohexanone conversion of compound i

Y<sub>j</sub>=compound j yield, %

## Subscripts

i=impurities

j=product compounds

k=reactions

0=initial

f=final

## REFERENCES

- (1) Romero, A.; Santos, A.; Yustos, P. Effect of Methyl-Δ-Valerolactams on the Quality of ε-Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1557–1560.
- (2) Jodra, L. G.; Romero, A.; Garciachoa, F.; Aracil, J. Impurity Content and Quality Definition of Commercial ε-Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 562–566.
- (3) Burlone, D. A.; Sink, R. M.; Lanza, J.; Gust, K. A Method of Minimizing Aldehyde-Based Impurities in a Process Stream. U.S. Patent Application U.S. 20060189829 A1.
- (4) Meier, H. P.; Van, E. J.; Terweduwe, E. Purification of Cyclohexanone. Patent DE4205633A1.
- (5) Romero, A.; Santos, A.; Yustos, P.; Rodriguez, S. Kinetic Study of the Oxidation of ε-Caprolactam Impurities with Permanganate for Pz Estimation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2005**, *11*, 88–95.
- (6) Romero, A.; Yustos, P.; Santos, A. Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone: Influence of Methylcyclopentanols on the Impurities Obtained in ε-Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3654–3661.

(7) Jodra, L. G.; Romero, A.; Garcia-Ochoa, F.; Aracil, J. Analysis of the Impurities in Industrial ε-Caprolactam. Hypothesis of Formation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 3271–82.

(8) Romero, A.; Santos, A.; Escrig, D.; Simon, E. Comparative Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone with Commercial Copper Catalysts: Catalytic Activity and Impurities Formed. *Appl. Catal., A* **2011**, *392*, 19–27.

(9) Tan, K.; Fujii, K.; Nakamura, M.; Hanada, K. Process for Purification of Cyclohexanone and Cyclohexanol Mixtures. Patent-EP450498A1.

(10) Wyatt, L.; Benneker, A. H.; Schouteten, A. P. H. Process for Reducing the Aldehyde Concentration in a Mixture Comprising Cyclohexanone and One or More Aldehydes. Patent EP1433774A1.

(11) Plantema, O. G. Purification of Cycloalkane-Containing Mixtures Resulting from Oxidation of Cycloalkanes. Patent DE2932361A1.

(12) Lorenzo, D.; Santos, A.; Simon, E.; Romero, A. Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2257–2265.

(13) Chitra, S. P.; Govind, R. Synthesis of Optimal Serial Reactor Structures for Homogeneous Reactions. Part II: Nonisothermal Reactors. *AIChE J.* **1985**, *31*, 185–94.

(14) Prasad, T. P.; Kanungo, S. B.; Ray, H. S. Non-Isothermal Kinetics: Some Merits and Limitations. *Thermochim. Acta* **1992**, *203*, 503–14.

(15) Zsako, I.; Finta, Z. Homogeneous Kinetics with Programmed Temperature Variations. II. Integral Method for Simple Reactions with Linear Temperature Variation Program. *Rev. Roum. Chim.* **1971**, *16*, 483–94.

(16) Reingold, I. D.; Bowerman, C.; John, M.; Walters, R. S., Jr.; Daglen, B. C.; Butterfield, A. M.; Gembický, M. An Acid-Catalyzed Michael–Aldol Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1653–1655.

**Title: Kinetics of Alkali-Catalyzed Condensation of Impurities in the Cyclohexanone Purification Process**

**Author List:** David Lorenzo<sup>a</sup>, Aurora Santos<sup>b</sup>, Ernesto Simón<sup>c</sup> and Arturo Romero<sup>d\*</sup>

<sup>a,b,c,d</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

<sup>\*d</sup>Corresponding author: e-mail: aromeros@quim.ucm.es phone/fax: 34913944171

<sup>a</sup>email: dlorenzo@quim.ucm.es

<sup>b</sup>email: aursan@quim.ucm.es

<sup>c</sup>email: esimonc@quim.ucm.es

### Supporting Information

**Table SI-1.** Experimental conditions for the runs.

Table SI-1: Experimental conditions for the runs.

Run	NaOH, mmol·kg <sup>-1</sup>	$dT/dt$ , K·min <sup>-1</sup>	$T_0$ , K	$T_f$ , K	$t_f$ , min	$C_{ONE,0}$ , mmol·kg <sup>-1</sup>	$C_{5AL,0}$ , mmol·kg <sup>-1</sup>	$C_{6AL,0}$ , mmol·kg <sup>-1</sup>	$C_{CXENONE,0}$ , mmol·kg <sup>-1</sup>	$C_{H2O,0}$ , mmol·kg <sup>-1</sup>
1	12.5	3.05	293	423	43	10014	66	0	0	111
2	12.5	3.05	293	423	46	10029	0	52	0	111
3	12.5	3.05	294	423	44	10030	0	0	51	111
4	12.5	3.05	296	423	45	9924	55	52	50	111
5	2.5	0.48	300	423	254	10019	59	50	51	22
6	5.0	0.48	300	423	257	10007	54	46	48	44
7	12.5	0.97	297	423	130	9938	52	45	46	111
8	30.0	0.97	296	423	131	9766	52	45	47	267
9	2.5	0.00	383	383	--	10093	48	40	38	22
10	2.5	0.00	403	403	--	10051	45	44	40	22
11	2.5	0.00	423	423	--	10032	50	49	49	22
12	30.0	0.00	383	383	--	9843	42	48	40	267
13	30.0	0.00	403	403	--	9763	50	44	50	267
14	30.0	0.00	423	423	--	9776	51	44	39	267

---

## Artículo 4

---

***Título/title:*** Vapor-Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation.

***Autores/Authors:*** Lorenzo, D., Santos, A., Romero, A.

***Índice de impacto/ Impact Index (JCR):*** 1.96

***Revista/Journal:*** Journal of Chemical and Engineering Data 60 (10), pp. 2818-2826.

***Citas (2016)/cited by:*** 2.

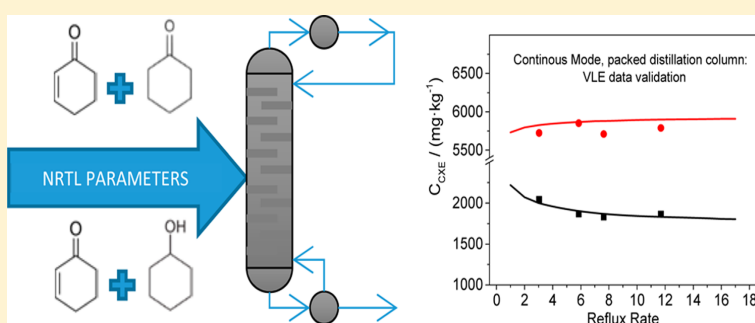
***Año de publicación/ publication year:*** 2015.

# Vapor–Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation.

David Lorenzo,\* Aurora Santos, and Arturo Romero

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

**S** Supporting Information



**ABSTRACT:** The vapor–liquid equilibrium (VLE) data at the constant pressure of  $P = 1$  bar were determined for binary mixtures consisting of cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one. The thermodynamic consistency of the VLE data was verified with the Wisniak's and area tests, with positive results. Experimental VLE data were fitted to the nonrandom two-liquid (NRTL) model to obtain the NRTL binary interaction parameters for the mentioned mixtures. A good fit between experimental and predicted data was found. Finally, the binary interaction parameters obtained were validated in a steady state operation, where a ternary mixture of cyclohexanone, cyclohexanol, and 2-cyclohexen-1-one was fed to a packed distillation tower. The experimental results were satisfactorily predicted and simulated by the RadFrac block included in Aspen Plus v8.4 software. Therefore, the binary interaction predicted can be used to model the behavior of the mixture under continuous operation conditions.

## INTRODUCTION

Cyclohexanone is mainly used as raw material for producing  $\epsilon$ -caprolactam, which is the monomer of nylon-6 and other synthetic fibers. The production process of this ketone starts with cyclohexane oxidation using catalytic metal-based salts. In this reaction step, a mixture of cyclohexanone, cyclohexanol, and other organic impurities is produced. This mixture, known as KA-oil, has to be purified to obtain high purity cyclohexanone. In turn, cyclohexanol is dehydrogenated to cyclohexanone.

The cyclohexanone purification process depends on the impurities that must be removed, so different methods are reported in the literature.<sup>1–4</sup> The most common process is shown in Figure 1.<sup>5</sup> In this process, KA-oil is fed to the first rectification column, where the compounds with lower boiling point are removed in the head fraction. In the second column, pure cyclohexanone is obtained. Nevertheless, impurities that have boiling points closer to that of cyclohexanone (428 K) are partially removed. Finally, cyclohexanol is separated in the third rectification column in the head fraction, and the compounds with the highest boiling point are removed in the bottom

stream. Cyclohexanol obtained in this separation step is dehydrogenated to cyclohexanone.<sup>1,2,6–8</sup>

Organic impurities, which cannot be eliminated in the purification process, are present in the next reaction step of producing  $\epsilon$ -caprolactam. The type and amount of these impurities have significant effects on the quality of the polymer and final products.<sup>9–11</sup> These impurities can be produced by transformation of the raw materials (cyclohexane, oleum, and hydroxylamine), the products obtained in the intermediate steps (oxidation, hydrogenation, dehydrogenation, oximation, and rearrangement), and the products resulting from auxiliary operations in the process (neutralization, extraction, and rectification).<sup>9</sup> One of the impurities that needs additional attention is 2-cyclohexen-1-one, which is produced in the cyclohexanol dehydrogenation step<sup>12</sup> and whose complete removal could not be accomplished by means of a simple distillation.

Received: December 15, 2014

Accepted: September 17, 2015

Published: September 25, 2015



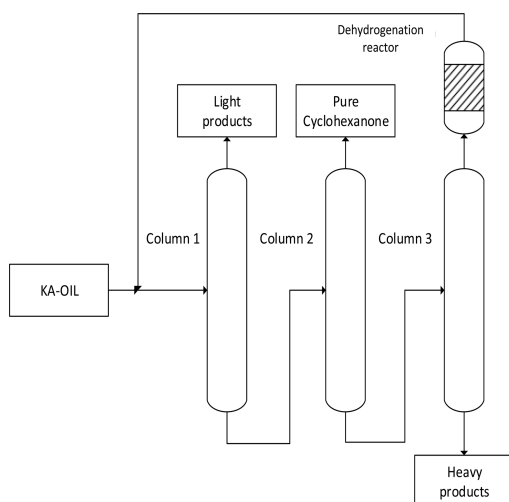


Figure 1. Flowchart of the cyclohexanone purification process.<sup>5</sup>

A dramatic effect of 2-cyclohexen-1-one when it is oximated together with cyclohexanone has been thoroughly described in the literature since 2-cyclohexen-1-one is converted into the corresponding unsaturated oxime and the unsaturated lactam (azocyclohepten-2-one) in the Beckmann rearrangement stage. This impurity produces a rubber that dramatically reduces the quality of nylon and its permanganate number (PZ)<sup>10,13,14</sup>

In the literature there are some studies supplying vapor–liquid equilibrium data of the mixture of cyclohexanol and cyclohexanone<sup>15–20</sup> as well as cyclohexanone with other impurities.<sup>8,21</sup> However, data regarding mixtures cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one have not been covered. Equilibrium data are needed for the correct design of the distillation column, where cyclohexanol, cyclohexanone, and the impurities are involved.<sup>8</sup> In this paper, isobaric vapor–liquid equilibrium (VLE) data are used to calculate the activity coefficients to characterize the nonideality of mixtures and optimize the purification process of cyclohexanone for producing  $\epsilon$ -caprolactam. The model obtained was validated using a packed distillation column with a mixture of cyclohexanone, cyclohexanol, and 2-cyclohexen-1-one under realistic conditions of pressure, temperature, and compositions of feed streams.<sup>22</sup>

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Chemicals.** 2-cyclohexen-1-one (Aldrich, catalogue no. 92509); cyclohexanone (Fluka, catalogue no. 29135); cyclohexanol (Aldrich, catalogue no. 105899); 1,4-benzodioxane (Aldrich, catalogue no. 179000); and *N*-ethylaniline (Aldrich, catalogue no. 426385) were used as reactants or standards.

**2.2. Analytical Methods.** Cyclohexanone, cyclohexanol, and 2-cyclohexen-1-one concentrations were determined by GC/FID (HP 6890) to obtain VLE data using *N*-ethylaniline as internal calibration standard (ISTD). 2-Cyclohexen-1-one, was identified and quantified using a capillary INNOWAX column (60 m  $\times$  0.32 mm  $\phi$ i.  $\times$  0.25  $\mu$ m) in a GC/MS (HP5975B) to validate the VLE binary parameters. In this case 1,4-benzodioxan was used as ISTD for calibration.

The water content was measured by volumetric titration method using a Karl Fischer Titrator (Crisson TitroMatic KF).

The temperature was measured with a Pt-1000 (Class A) thermocouple adapted to a HD 2108.2 DeltaOHM device.

**2.3. VLE Runs in a Single Equilibrium Stage.** In this work, a steady state method was used because the relative volatilities of the compounds studied are close to the value of 1.<sup>8,16</sup> The main disadvantage of this method is that equilibrium is difficult to reach when the relative volatilities are large.<sup>23</sup>

The apparatus used in this work was a glass-made device with a single equilibrium stage with accurate measurement and control of temperature.<sup>24–27</sup> The initial mixture was stirred (magnetic stirrer) and heated in a round-bottom flask (kettle) to produce a vapor phase. This vapor was condensed and accumulated in a recirculating tank. When the maximum level of the tank is reached, the condensate returns to the round-bottom flask. The kettle was completely immersed in a glycerol bath. A heating plate IKA C-MAG HS 7 was used to heat the glycerol bath. The temperature of the bath was controlled with a PID controller IKA ETS-D5 by a Pt 1000 temperature sensor, as shown in Figure 2. Average control accuracy was 0.5 K. A

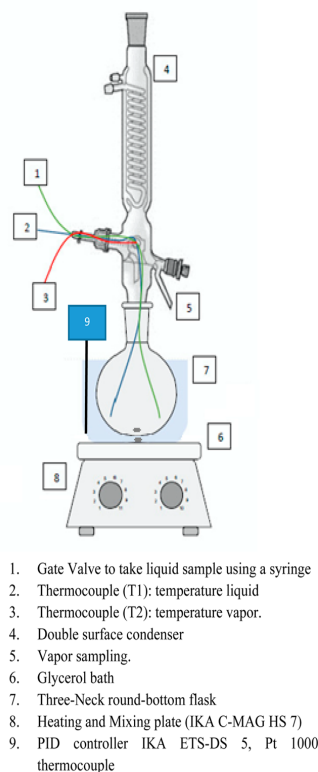


Figure 2. Experimental setup used to obtain vapor–liquid equilibrium data at a single equilibrium stage.

temperature value 5 K higher than the compound with the highest boiling point in the mixture was fixed as a set-point in the temperature controller of the glycerol bath. Also, magnetic stirring was used to ensure homogenization of the glycerol bath temperature and reduction of heat transfer. This procedure ensures minimization of overheating and underheating.

Water concentration was determined for the initial pure compounds separately. A small amount of water was found in the cyclohexanol pure compound (about 1200 mg·kg<sup>−1</sup>), and for our purposes can be considered negligible in the all studied mixtures.

The equilibrium is achieved when the temperature of vapor stream and the liquid, which were measured with thermocouples 2 and 3 in Figure 2, are equal or with a difference of less than 0.05 K. At this moment, samples of liquid and condensate vapor were withdrawn and quantified. Temperature was measured with two thermocouples, which measured the liquid and vapor temperature respectively, with an accuracy of 0.01 K. The system was isolated in order to carry out the runs at adiabatic conditions. Figure 2 depicts the experimental setup scheme.

The VLE runs were carried out at atmospheric pressure, which was measured with a barometer, with the pressure being close to 1 bar (0.99 bar); for this reason, the pressure was assumed to be 1 bar.

Previously, the accuracy of the experimental setup was verified. A well-known mixture of cyclohexanol + cyclohexanone was fed to the experimental setup. The experimental data obtained were compared to the literature data.<sup>19</sup> Moreover, both sets of VLE data were also compared to the predicted curves using experimental NRTL binary parameters, with values found in the literature.<sup>19,28</sup> Figure S1 in the Supporting Information shows that there was good agreement between the experimental values obtained here using the described setup and the experimental data previously published in literature. Thus, the NRTL parameters for the mixture cyclohexanol + cyclohexanone can be used to predict the behavior of the vapor–liquid equilibrium.

**2.4. VLE Runs in Packed Column in Continuous Operation.** The thermodynamic model obtained was validated in a packed distillation column operating at both total reflux and continuous conditions. The experimental setup is shown in Figure 3. The column was made of stainless steel, with an internal diameter of 30 mm and a height of 500 mm. The packing was PTFE Raschig rings of 6 mm. The vapor flow generated in the kettle was controlled by a power regulator. Two types of experiments were performed.

In runs 1–5, the column worked under total reflux conditions. Only binary mixtures of cyclohexanol + cyclohexanone, with well-known thermodynamic properties, were used. Data obtained were analyzed to calculate the minimum number of equilibrium stages and height equivalent to a theoretical plate (HETP). Moreover, the minimum number of equilibrium stages ( $N$ ) to explain the experimental separation was obtained.

In runs 6 to 14, a ternary mixture of cyclohexanone, cyclohexanol, and 2-cyclohexen-1-one was fed in continuous operation. A HPLC pump (Agilent 1100 series) was used to feed the mixture at the midpoint of the column, where the feed stage is located. Another HPLC pump was used to obtain the bottom and distilled streams. Table 1 summarizes the experimental conditions used. When steady state was achieved, distilled and bottom samples were analyzed and composition was quantified. These data obtained were used to validate the thermodynamic parameters obtained from the single equilibrium stage runs.

To calculate the volume flow of vapor through the column, a correlation between the heat fed to the kettle and the measured volume flow of condensate collected in the cooler under total reflux rate conditions was used. Experimental data were obtained after stabilizing the column at total reflux rate, and the total liquid flow condensate was measured in the cooler.

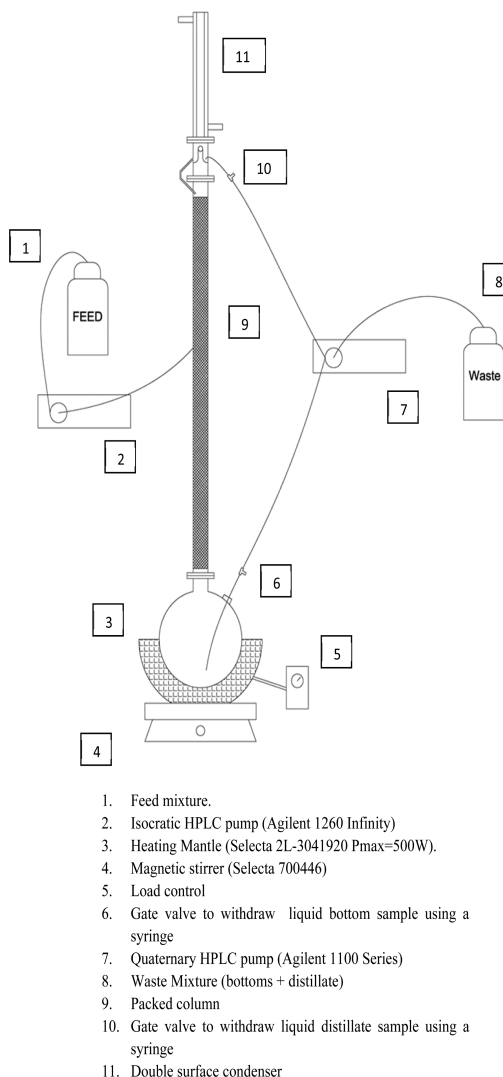


Figure 3. Experimental setup of the packed distillation column.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

#### 3.1. VLE Data at Single Equilibrium Stage Runs.

**3.1.1. Experimental VLE Data.** The VLE can be explained with modified Raoult's law for low and moderate pressures, where the Poynting factor is assumed to be equal to 1 in these conditions. In eq 1, the deviations from ideality in the liquid phase can be explained with an activity coefficient, such that Raoult's law can be written as follows:<sup>23,29</sup>

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (1)$$

where  $x_i$  and  $y_i$  are the mole fractions of compound  $i$  in the liquid and vapor phase, respectively,  $P$  is the total pressure of the system,  $P_i^{\text{sat}}$  is the vapor pressure of the pure compound  $i$ , and  $\gamma_i$  is the activity coefficient.

The vapor pressure is calculated from Antoine's extended equation (the Antoine constants taken from the NIST database<sup>30</sup> are shown in Table 2). Table 2 shows the formula used to calculate this property.

The activity coefficients for pure components were calculated from eq 1. Experimental data  $T_{xy}$  used to calculate the activity



Table 1. Experimental Conditions for Runs Conducted in the Packed Column Setup<sup>a</sup>

run	$Q_f$	$x_{\text{ONE}}$	$x_{\text{OL}}$	$C_{\text{CXE}}$	$Q_D$	$Q_B$	RR
	mL·min <sup>-1</sup>			mg·kg <sup>-1</sup>			
1	0	0.40	0.60	0	0	0	total
2	0	0.50	0.50	0	0	0	total
3	0	0.60	0.40	0	0	0	total
4	0	0.70	0.30	0	0	0	total
5	0	0.90	0.10	0	0	0	total
6	2	0.60	0.40	2058	0.6	1.4	3.2
7	2	0.60	0.40	2058	0.6	1.4	5.85
8	2	0.60	0.40	2058	0.6	1.4	7.63
9	2	0.60	0.40	2058	0.6	1.4	11.7
10	2	0.60	0.40	4670	0.6	1.4	3.2
11	2	0.60	0.40	4670	0.6	1.4	5.85
12	2	0.60	0.40	4670	0.6	1.4	7.63
13	2	0.60	0.40	4670	0.6	1.4	11.7
14	2	0.60	0.40	3478	0.6	1.4	3.2

<sup>a</sup>Standard uncertainties are  $u(x_i) = 0.01$ ;  $u(C_{\text{CXE}}) = 2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $u(Q_f) = 0.1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .  $Q_f$  is flow rate of fed stream,  $Q_D$  is flow rate of distilled stream and  $Q_B$  is flow rate of bottom stream.  $x_{\text{ONE}}$  and  $x_{\text{OL}}$  are the mole fraction of cyclohexanone and cyclohexanol in the fed stream mixture, and  $C_{\text{CXE}}$  is the fed concentration of 2-cyclohexen-1-one. Finally RR is the reflux rate where “total” means that the system operates at total reflux ratio.

Table 2. Properties of Pure Compounds, and Parameters To Calculate the Vapor Pressure and Mole Enthalpy of Vaporization of Pure Compounds from the NIST Database<sup>30a</sup>

pure component Antoine equation parameters			
$\ln P_i^{\text{sat}} = A + (B/(T + C)) + DT + E \cdot \ln T + FT^G$			
	OL	ONE	CXE
A	177.677	73.911	46.824
B	-14337.000	-7944.400	-7241.800
C	0.000	0.000	0.000
D	0.000	0.000	0.000
E	-24.148	-9.286	-5.012
F	0.000	0.000	0.000
G	2.000	2.000	6.000
$T_{\text{min}}/\text{K}$	296.6	242	220.2
$T_{\text{max}}/\text{K}$	650.1	653	684.2
$T_{\text{eb},i}/\text{K}$	434.00 <sup>b</sup> to 433.8 <sup>c</sup>	428.58 <sup>b</sup> to 428.0 <sup>c</sup>	445.15 <sup>b</sup> to 444.7 <sup>c</sup>
$T_{\text{ci}}/\text{K}$	650.1	653	684.2
pure component parameters of vaporization enthalpy			
$\ln P_i^{\text{sat}} = ((\Delta_{\text{vap}}H_{m,i}^*)/RT) + b$			
	OL	ONE	CXE
$\Delta_{\text{vap}}H_{m,i}^*/\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$	54697	42418	45078

<sup>a</sup> $P_i^{\text{sat}}$  is the saturation pressure of pure component  $i$ ,  $T_{\text{eb},i}$  and  $T_{\text{ci}}$  are the boiling temperature and critic temperature of component  $i$ , and  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,i}^*$  represents the mole enthalpy of vaporization. ONE, cyclohexanone; OL, cyclohexanol; CXE, 2-cyclohexen-1-one. <sup>b</sup>Boiling point of pure compounds from the NIST database<sup>30</sup> <sup>c</sup>Calculated values obtained from Antoine's extended equation at 1 bar.

coefficient are represented as solid symbols in Figure 4 and Figure 5, for the cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one mixture and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one mixtures, respectively. The results of activity coefficients calculated from experimental data  $T_{xy}$  are summarized in Table 3. The  $\ln \gamma_i$  vs liquid composition for experimental data are represented in Figures S2 and S3 in the Supporting Information for the mixtures cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one, respectively.

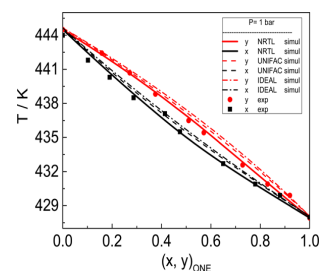


Figure 4. Vapor-liquid equilibrium data for the mixture of cyclohexanone and 2-cyclohexen-1-one at 1 bar from single equilibrium stage runs. Solid symbols depict experimental data, and lines depict simulated data with eq 13 using the binary parameters from Table 4. Dotted lines depict predicted values using UNIFAC methods for the mixture and dotted-dashed lines depict predicted values using IDEAL liquid mixture.

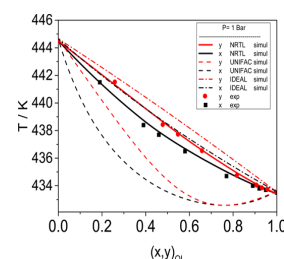


Figure 5. Vapor-liquid equilibrium data for the mixture of cyclohexanol and 2-cyclohexen-1-one at 1 bar from single equilibrium stage runs. Solid symbols depict experimental data, and lines depict simulated data with eq 13 using the binary parameters from Table 4. Dotted lines depict predicted values using UNIFAC methods for the mixture and dotted-dashed lines depict predicted values using the IDEAL liquid mixture method.

As can be seen, the experimental activity coefficients showed low deviation from unity, which means an almost ideal behavior of the liquid phase. To study the ideality of the mixture in Figure 4 and Figure 5, the values predicted by the IDEAL method are plotted with dash-dot lines. The data predicted by the UNIFAC method are also represented as dashed lines. For



**Table 3.** Experimental Results of Activity Coefficients Calculated from VLE Experimental Data Obtained at  $P = 0.99$  bar and eq 2<sup>a</sup>

cyclohexanone (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)					cyclohexanol (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)				
T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$
428.01	1.000	1.000	1.000		433.38	1.000	1.000	1.000	
429.61	0.880	0.920	0.991	1.117	433.74	0.950	0.959	1.001	1.104
431.39	0.780	0.830	0.974	1.096	433.89	0.920	0.934	1.001	1.094
432.68	0.650	0.729	0.995	1.056	434.10	0.890	0.909	1.002	1.086
435.52	0.475	0.571	1.002	1.03	434.92	0.770	0.811	1.008	1.057
437.13	0.414	0.510	0.988	1.01	436.61	0.580	0.650	1.022	1.027
438.54	0.287	0.375	1.005	1.023	437.90	0.460	0.541	1.033	1.015
439.52	0.190	0.271	1.183	0.986	438.71	0.390	0.472	1.040	1.010
440.99	0.102	0.158	1.247	0.998	441.39	0.190	0.254	1.060	1.001
444.48	0.000	0.000		1.000	444.51	0.000	0.000		1.000

<sup>a</sup>Standard uncertainties are  $u(T) = 0.3$  K;  $u(x_i) = u(y_i) = 0.01$ ;  $u(P) = 0.02$  bar.  $T$  is the temperature,  $x_i$  and  $y_i$  are the mole fractions of compound  $i$  in the liquid and vapor phase, respectively, and  $\gamma_i$  is the activity coefficient.

the mixture cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one, lower deviations were obtained between experimental data and the IDEAL and UNIFAC methods. A higher deviation was observed for the mixture cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one. The UNIFAC method describes a higher deviation, with a logic trend, since the molecules studied are formed by more than two functional groups.<sup>31</sup> However, the NRTL method with the proposed parameters is capable of explaining the experimental results adequately.

**3.1.2. Thermodynamic Consistency Test.** The thermodynamic consistency of vapor–liquid equilibrium data was studied using Wisniak's method. This method is used at low pressures and it can be used in a point-to-point or area test, for which it requires knowledge or estimation of the heat of vaporization of the pure components.<sup>32</sup> The area test is not sufficient in order to confirm the thermodynamic consistency of VLE data when these are obtained at isobaric conditions; for this reason Wisniak's test was used.<sup>33</sup>

Wisniak's method is based on the Gibbs/Duhem equation used with experimental data to develop a consistency test. The experimental data can be employed to calculate the excess Gibbs free energy from eq 2.

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i \quad (2)$$

where  $G^E$  is the excess Gibbs free energy and  $\gamma_i$  is calculated with eq 1.

Assuming the vaporization heat of the pure component is constant within the studied temperature range, and the molar volume of the liquid is much lower than that of the gas mole volume, the Clausius–Clapeyron equation can be used in order to estimate the ratio between the pressure system and saturation pressure of a pure component:

$$\ln \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}^*}{RT} \frac{T_{\text{eb},i} - T}{T_{\text{eb},i}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S_{m,i}^*}{RT} (T_{\text{eb},i} - T) \quad (3)$$

where  $P$  is the system pressure in bar,  $P_i^{\text{sat}}$  the saturation pressure of pure component  $i$  calculated,  $T_{\text{eb},i}$  and  $T$  the boiling temperature of component  $i$  and system temperature in K. Finally,  $\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}^*$  and  $\Delta_{\text{vap}} S_{m,i}^*$  represent the mole enthalpy of vaporization in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and mole entropy of vaporization in  $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  of pure component  $i$ , respectively. The mole enthalpy of vaporization can be estimated using the vapor

pressures curve of the pure components. The vapor pressure curve was obtained from Antoine's equation, with parameters listed in Table 2, the value of this property was obtained after fitting the Clausius–Clapeyron equation summarized in Table 2, where  $\ln P^{\text{sat}}$  is represented versus  $1/T$ .

Replacing eqs 1 and 2 in eq 3, Gibbs free energy of excess can be expressed as follows:

$$G^E = \sum_{i=1}^C \Delta_{\text{vap}} S_{m,i}^* (T_{\text{eb},i} - T) + RT \sum_{i=1}^C x_i \ln \left(\frac{y_i}{x_i}\right) \quad (4)$$

Taking into account that Wisniak's method defines the parameters  $\Delta S$  and  $w$  as<sup>32</sup>

$$\Delta S = \sum_{i=1}^C x_i \Delta_{\text{vap}} S_{m,i}^* \quad (5)$$

$$w = \sum_{i=1}^C x_i \ln \left(\frac{y_i}{x_i}\right) \quad (6)$$

and by replacing eqs 5 and 6 in eq 4 and gathering the terms, the boiling point of the mixture is obtained as follows:

$$T = \sum_{i=1}^C \frac{x_i T_{\text{eb},i} \Delta_{\text{vap}} S_{m,i}^*}{\Delta S} - \frac{G_m^E}{\Delta S} + RT \frac{w}{\Delta S} \quad (7)$$

Equation 7 can be used as a thermodynamic point-to-point consistency test if it is expressed as

$$L_i = T - \sum_{i=1}^C \frac{x_i T_{\text{eb},i} \Delta_{\text{vap}} S_{m,i}^*}{\Delta S} = -\frac{G_m^E}{\Delta S} + RT \frac{w}{\Delta S} = W_i \quad (8)$$

where  $L_i$  is the right-hand side and  $W_i$  is the left-hand side of eq 8 applied to a VLE point of Figure 4 and Figure 5. The sign of the right-hand side,  $W_i$  of the equation will be consistent with that of  $L_i$ .<sup>32</sup>

Finally, multiplying both sides of eq 8 by  $dx_1$  and integrating between 0 and 1 yields eq 9.

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 = \int_0^1 W_i dx_1 = W \quad (9)$$

where  $L$  is the right-hand side and  $W$  the left-hand side of eq 9.

Using eq 9, Wisniak's method can be used as an area test. If the deviation  $D$ , which is calculated with eq 11, is less than 3–

5%, it is indicative of thermodynamic consistency for vapor–liquid equilibrium data.<sup>32,34</sup>

$$D = \frac{|L - W|}{|L + W|} 100 \quad (10)$$

Another test used to confirm the thermodynamic consistency of vapor–liquid equilibrium data is the area test. It is based on eq 11, when the data are obtained at isobaric conditions. This test requires the availability of heats of mixing as a function of composition and temperature.<sup>33</sup>

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \int_{T_2^{\text{sat}}}^{T_1^{\text{sat}}} \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{RT} dT \quad (11)$$

The results of both tests are summarized in Table 4. As can be seen, the experimental data fulfill both tests. Therefore, VLE

**Table 4.** NRTL Binary Interaction Parameters ( $A_{ij}$  and  $A_{ji}$ ) with Their Standard Deviation (std) and Results of Thermodynamic Consistency Test of Experimental Vapor–Liquid Equilibrium Data

	cyclohexanone (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)	cyclohexanol (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)
$A_{ij} \pm \text{std}$	$-477.99 \pm 5.79$	$258.74 \pm 7.00$
$A_{ji} \pm \text{std}$	$791.01 \pm 14.10$	$-183.73 \pm 5.23$
SQR	1.82	0.06
$D$ (Wisniak's test)/%	9.34	6.06
area test/%	-3.50	-3.78

data obtained at single equilibrium stage runs can be used to obtain the NRTL binary interaction parameters. The approximate value for the both sides of eq 11 is nearly 0.02 in the worst case for the mixture cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one.

**3.1.3. NRTL Binary Interaction Parameters.** The NRTL equation was used to fit the experimental activity coefficients in Table 3 for the studied binary mixtures.

Figure 4 and Figure 5 show the experimental data for cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one mixtures, respectively. NRTL binary interaction parameters obtained for the mixtures are summarized in Table 4. Fitting was carried out with the so-called “maximum likelihood” objective function. This function is characterized by simultaneously minimizing the difference between the experimental and the adjusted values of all of the variables that can be manipulated (liquid and vapor composition of both components and temperature).<sup>34,35</sup>

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ij} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{ki} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (12a)$$

where

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{TR} \quad (12b)$$

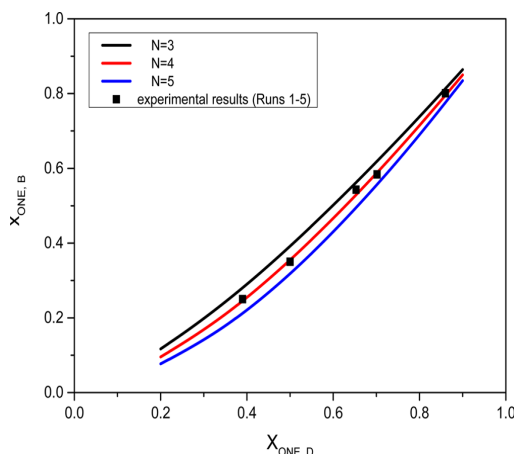
$$G_{ij} = \exp(-0.3\tau_{ij}) \quad (12c)$$

where  $A_{ij}$  is the binary interaction parameters to fit the experimental data, and  $T$  the temperature in K.

Figure 4 and Figure 5 show good agreement between experimental (symbols) and predicted data using the binary parameter fitted in eq 12 (solid lines). In Table 4, SQR values

are summarized in order to quantify the uncertainty of the fitted parameters.

**3.2. Packed Column Experiments.** **3.2.1. Total Reflux Rate Experiments: HEPT Calculation.** Runs 1–5 in Table 1 were carried out with different mixtures of cyclohexanol and cyclohexanone and total reflux rate. After steady state was achieved, bottom and distilled samples were analyzed in order to obtain the concentration of cyclohexanone in the distilled and bottom streams. This information can be used to calculate the number of equilibrium stages capable of describing the observed separation. In Figure 6, the concentration of

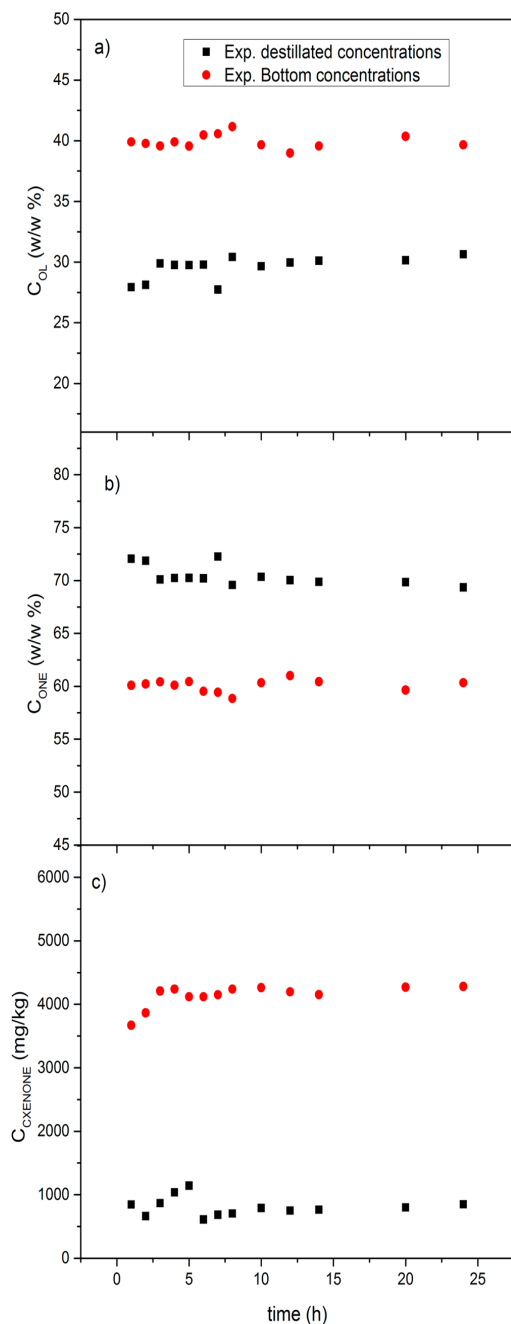


**Figure 6.** Cyclohexanone composition of the distillate vs composition at bottom of the packed column at total reflux conditions. Lines depict the predicted values using the number of equilibrium stages as a parameter. The predicted values (lines) are obtained using NRTL parameters for the mixture cyclohexanol–cyclohexanone.<sup>30</sup> Solid symbols depict the experimental results.

cyclohexanone, which is quantified in the distilled samples, is represented versus the cyclohexanone concentration in the bottom samples. Lines depict simulation results using the NRTL binary parameters for the mixture cyclohexanone/cyclohexanol,<sup>30</sup> whereas symbols are the experimental results for different initial feed mixtures. As shown in Figure 6, the experimental results are explained if the column tower works with four equilibrium stages. Then, HEPT is 12.5 cm for this mixture and the experimental conditions.

**3.2.2. Packed Column Characterization: Stability in Steady State.** Column stability was studied in run 14 of Table 1. A mixture of cyclohexanone, cyclohexanol, and 2-cyclohexen-1-one was continuously fed at a constant flow rate. The operation conditions and distilled and bottom flows were kept constant. Samples were withdrawn and analyzed at different times. As represented in Figure 7, after 5 h (unsteady state) the concentrations of the chemical species were constant during the 25 h tested. This means that the column packing worked as a stable system for distilling 2-cyclohexen-1-one from the mixture cyclohexanol/cyclohexanone and can be used in continuous operation in the reflux rate range studied.

**3.2.3. Packed Column Characterization: Liquid Flow versus Heat Flow.** The HEPT and feed stage were fixed by experimental setup, so the reflux rate and the distilled and feed flows were the only free variables. Reflux rate can be expressed by eq 13. The feed stage was located at the midpoint of the column; therefore, the feed stage was configured between



**Figure 7.** Results obtained in run 14:  $Q_i = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Q_D = 0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Q_B = 1.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $C_{\text{cef}} = 3476 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ . (a) Concentration of cyclohexanol in %w/w; (b) concentration of cyclohexanone in %w/w; (c) concentration of 2-cyclohexen-1-one in  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

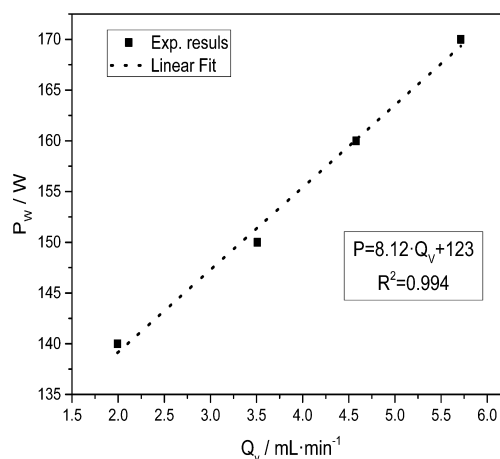
second and third equilibrium stages in the software package. However, to ensure that the reflux rate was fixed for different experiments, the flow rates were not varied but the only free variable  $L_D$ . This variable is a function of heat flow

$$RR = \frac{L_D}{Q_D} \quad (13)$$

where  $RR$  is the reflux rate,  $Q_D$  and  $L_D$  are the distilled and liquid flow rates, respectively, being fed to the column by reflux. Hence, eq 13 is a function of the vapor flow generated in the kettle ( $Q_v$ ) going upward through the column:

$$RR = \frac{Q_v - Q_D}{D_D} \quad (14)$$

Moreover, the generated vapor flow at the kettle can be expressed as a linear function of the heat flow fed to the kettle, if a mixture of constant composition and constant liquid volume in the kettle are considered. As can be seen in Figure 8,



**Figure 8.** Correlation between the applied load ( $P_w$ ) in the kettle and the generated vapor flow.

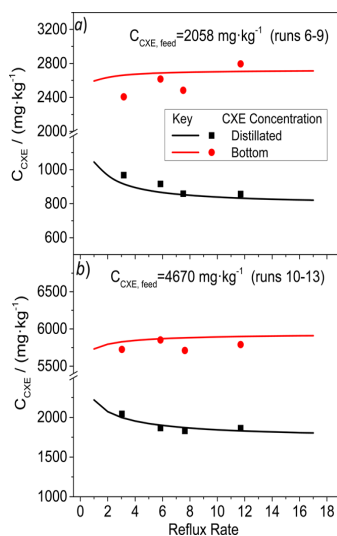
the measured vapor flow rate showed a linear dependence with the heat flow fed to the kettle. The slope embodies the latent heat of the mixture used. This value can be compared with that found in literature (NIST database),<sup>30</sup> and the relative error was found to be less than 15%. The intercept takes into account the heat losses that can be reduced by insulating the kettle and the column body.

**3.2.4. Validation of NRTL Parameters Obtained at Single Equilibrium Stage Runs.** The RadFrac block is a rigorous multistage distillation model for two-phase systems. RadFrac allows feed streams at any tray. It is based on a rigorous equilibrium stage model for modeling compliance of material balance, phase equilibria, summation, and energy balance (MESH) equations.<sup>36</sup> This package was developed by Aspen Plus v.8.4, and was utilized to model the behavior of the packed column. It is assumed that the equilibrium between vapor and liquid phases is reached and the height equivalent to a theoretical plate (HETP) previously determined is used. Physical and chemical properties of all the species were taken from Aspen Plus component database or calculated by the NRTL method featured in Aspen Plus. The parameters and operation conditions used to configure the RadFrac block are summarized in Table 5.

Experimental data were taken after 5 h of operation, when the steady state was reached (see Figure 7). Three samples (5 h, 6 h, and 8 h) were quantified, and the average value is represented in Figure 9. A maximum deviation of 10%  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  was obtained. Experimental values obtained in the packed column were compared to predicted values using the NRTL

**Table 5.** Configuration of Required Variables for the RadFrac Model in Aspen Plus v8.4

calculation type	equilibrium
T feed stream/K	298
number of stages	4
type condenser	total
type reboiler	kettle
feed stream stage	3 (above)
pressure/bar	1
subcooled T/K	40



**Figure 9.** 2-Cyclohexen-1-one concentration obtained in the distillate and bottom of the packed column as a function of the reflux rate. Symbols depict experimental values. Lines depict the simulated values using the estimated NRTL parameters from single equilibrium stage runs: (a) runs 6 to 9 ( $C_{CXE,feed} = 2058 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) and (b) runs 10 to 13 ( $C_{CXE,feed} = 4678 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

parameters obtained, as shown in Table 4 at a different reflux rate.

As can be seen, a good agreement between experimental and simulated results was obtained, meaning that the NRTL binary interaction parameters for the mixtures cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one obtained at single equilibrium stage runs can be used to model the behavior of a continuous packing column in the studied conditions.

## CONCLUSIONS

In this work, experimental and consistent VLE data of binary systems of cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one were obtained at  $P = 1$  bar. The thermodynamic consistency of the experimental VLE data obtained from binary mixtures at single equilibrium stage runs were satisfactorily determined by Wisniak's test and the area test.

The thermodynamically consistent experimental data were used to fit the activity coefficients to the NRTL model in order to obtain the binary interaction parameters for the aforementioned mixtures. The obtained parameters fit the experimental data satisfactorily.

The parameters were validated in a packed distillation column with a HEPT = 12.5 cm to demonstrate that the Radfrac block was capable of predicting the composition of distilled and bottoms streams when the column was working in steady state conditions feeding a ternary mixture of cyclohexanol, cyclohexanone, and 2-cyclohexen-1-one. Therefore, the setup developed here can be used to study the behavior a real column in the purification process of cyclohexanone.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/je501135p.

Chemicals used in this work; VLE data; experimental  $\ln \gamma_i$  vs liquid phase (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: dlorenzo@quim.ucm.es.

### Funding

The authors acknowledge financial support provided by the FPU grant with reference AP2012-0250 from the Spanish Ministry of Education, Culture and Sports.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## REFERENCES

- (1) Burlone, D. A.; Sink, R. M.; Lanza, J.; Gust, K. A Method o Minimizing Aldehyde-Based Impurities in a Process Stream. U.S. Patent US20060189829 A1, 2006.
- (2) Meier, H. P.; Van, E. J.; Terweduwe, E. Purification of cyclohexanone. Ger. Patent DE4205633A1, 1993.
- (3) Tan, K.; Fujii, K.; Nakamura, M.; Hanada, K. Process for purification of cyclohexanone and cyclohexanol mixtures. EP450498A1, 1991.
- (4) Wyatt, L.; Benneker, A. H.; Schouteten, A. P. H. Process for reducing the aldehyde concentration in a mixture comprising cyclohexanone and one or more aldehydes. Eur. Patent EP1433774A1, 2004.
- (5) Tan, K.; Fujii, K.; Nakamura, M.; Hanada, K., Process for removing impurities from the mixture of cyclohexanone and cyclohexanol. US Patent: US5168983 A, 1994.
- (6) Jodra, L. G.; Romero, A.; Garciachoa, F.; Aracil, J. Impurity Content and Quality Definition of Commercial Epsilon-Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 562–566.
- (7) Romero, A.; Santos, A.; Yustos, P. Effect of Methyl- $\delta$ -valerolactams on the Quality of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1557–1560.
- (8) Cruz Burguet, M.; Monton, J. B.; Sanchotello, M.; Vazquez, M. I. Vapor-Liquid-Equilibria of Cyclohexanone plus Cyclohexanol and Cyclohexanone plus 2-Methylcyclohexanone Systems at 4.00 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 328–331.
- (9) Jodra, L. G.; Romero, A.; Garcia-Ochoa, F.; Aracil, J. Analysis of the impurities in industrial  $\epsilon$ -caprolactam. Hypothesis of formation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 3271–82.
- (10) Romero, A.; Santos, A.; Yustos, P.; Rodriguez, S. Kinetic study of the oxidation of epsilon-caprolactam impurities with permanganate for PZ estimation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2005**, *11*, 88–95.
- (11) Romero, A.; Yustos, P.; Santos, A. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone: Influence of methylcyclopentanols on the impurities obtained in epsilon-caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3654–3661.
- (12) Simon, E.; Pardo, F.; Lorenzo, D.; Santos, A.; Romero, A. Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation. *Chem. Eng. J.* **2012**, *192*, 129–137.

- (13) Lorenzo, D.; Santos, A.; Simon, E.; Romero, A. Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2257–2265.
- (14) Plantema, O. G. Purification of cycloalkanone-containing mixtures resulting from oxidation of cycloalkanes. Ger. Patent DE2932361A1, 1980.
- (15) Susarev, M. P.; Lyzlova, R. V. Liquid-vapor equilibrium in the system cyclohexane-cyclohexanol-cyclohexanone. *Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg, Russ. Fed.)* **1960**, *33*, 2786–8.
- (16) Engelmann, K.; Bittrich, H. J. Vapor-liquid equilibrium in cyclohexanone-cyclohexanol system at 30, 100, and 300 mm. Hg. *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **1962**, *19*, 106–16.
- (17) Ukhin, V. I.; Zel'venskii, Y. D.; Shalygin, V. A. Equilibrium data for calculating the fractionation purification of cyclohexanone and cyclohexanol. *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.* **1977**, *96*, 104–8.
- (18) Leu, A. D.; Robinson, D. B. Vapor-liquid equilibrium for four binary systems. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 398–400.
- (19) Shim, H.-S.; Kim, J.-S. The prediction of vapor–liquid equilibrium data for cyclohexanol-cyclohexanone system at subatmospheric pressure. *Kongop Hwahak* **1999**, *10*, 677–681.
- (20) Li, J.-j.; Tang, S.-w.; Liang, B. Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Cyclohexane + Cyclohexanone and + Cyclohexanol at Temperatures from (414.0 to 433.7) K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3418–3421.
- (21) Aucejo, A.; Cruz Burguet, M.; Munoz, R.; Vazquez, M. I. Isobaric Vapor-Liquid-Equilibria for Cyclohexanone+3-Methylcyclohexanone or 4-Methylcyclohexanone Systems At 4.00 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 379–382.
- (22) Lorenzo, D.; Santos, A.; Simon, E.; Romero, A. Kinetics of Alkali-Catalyzed Condensation of Impurities in the Cyclohexanone Purification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 15780–15788.
- (23) Luis, P.; Wouters, C.; Van der Bruggen, B.; Sandler, S. I. Measurement of activity coefficients of mixtures by head-space gas chromatography: General procedure. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1302*, 111–117.
- (24) Garland, C. W.; Nibler, J. W.; Shoemaker, D. P. *Experiments in Physical Chemistry*; McGraw Hill: New York, 2003.
- (25) Halpern, A.; McBane, G. *Experimental Physical Chemistry: a Laboratory Textbook*; Macmillan: 2006.
- (26) Li, Q.; Zhang, S.; Ding, B.; Cao, L.; Liu, P.; Jiang, Z.; Wang, B. Isobaric Vapor Liquid Equilibrium for Methanol plus Dimethyl Carbonate plus Trifluoromethanesulfonate-based Ionic Liquids at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 3488–3494.
- (27) Li, Q.; Xing, F.; Lei, Z.; Wang, B.; Chang, Q. Isobaric vapor-liquid equilibrium for isopropanol plus water plus 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 275–279.
- (28) Onken, U.; Rareynies, J.; Gmehling, J. The Dortmund Data-Bank - A Computerized System for Retrieval, Correlation, and Prediction of Thermodynamic Properties of Mixtures. *Int. J. Thermophys.* **1989**, *10*, 739–747.
- (29) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*; McGraw-Hill: 1996.
- (30) NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed September 2014).
- (31) Gerber, R. P.; Soares, R. P. Assessing the Reliability of Predictive Activity Coefficient Models for Molecules Consisting of Several Functional Groups. *Braz. J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1–11.
- (32) Wisniak, J. A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid-Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1531–1533.
- (33) Wisniak, J.; Apelblat, A.; Segura, H. An assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data. *Phys. Chem. Liq.* **1997**, *35*, 1–58.
- (34) Camacho, J.; Diez, E.; Diaz, I.; Ovejero, G. Vapor-Liquid Equilibrium at p/kPa = 101.3 of the Binary Mixtures of Ethenyl Acetate with Methanol and Butan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 3198–3202.
- (35) Ashour, I.; Aly, G. Effect of computation techniques for equation of state binary interaction parameters on the prediction of binary VLE data. *Comput. Chem. Eng.* **1996**, *20*, 79–91.
- (36) Liu, Y.; Yang, B. L.; Li, S. S. Process Simulation Based on Experimental Investigations for 3-Methylthiophene Alkylation with Isobutylene in a Reactive Distillation Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9803–9811.

**Title: Vapor-Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation.**

**Author List:** David Lorenzo<sup>a\*</sup>, Aurora Santos<sup>b</sup>, and Arturo Romero<sup>c</sup>

<sup>a,b,c</sup>, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

<sup>\*c</sup>Corresponding author: e-mail: [dlorenzo@quim.ucm.es](mailto:dlorenzo@quim.ucm.es)

<sup>a</sup>email: [aromeros@quim.ucm.es](mailto:aromeros@quim.ucm.es) phone/fax: 34913944171

<sup>b</sup>email: [aursan@quim.ucm.es](mailto:aursan@quim.ucm.es)

**Keywords:** Cyclohexanone, Cyclohexenol, Vapor-liquid equilibria, packed column, 2-cyclohexen-1-one.

### Table Caption

Table S1: Chemicals used in this work.

Table S2: VLE data for mixture cyclohexanol + cyclohexanone obtained in the experimental setup represented in Figure 2 at  $P = 0.99 \text{ bar}$  which are compared with the experimental data obtained by Shim y col<sup>19</sup>.



Table S1: Chemicals used in this work.

Chemical Name	Source	Initial Mass Fraction Purity <sup>c</sup>	Use
cyclohexanol	Aldrich	0.99	VLE <sup>a</sup>
cyclohexanone	Fluka	0.995	VLE <sup>a</sup>
2-cyclohexen-1-one	Aldrich	0.98	VLE <sup>a</sup>
N-ethylaniline	Aldrich	0.98	ISTD <sup>b</sup>
1-4-benzodioxane	Aldrich	0.97	ISTD <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Used to obtain VLE data.

<sup>b</sup> Internal standard used to quantify.

<sup>c</sup> The purity was determined by the suppliers.



Table S2: VLE data for mixture cyclohexanol + cyclohexanone obtained in the experimental setup represented in Figure 2 at  $P = 0.99$  which are compared with the experimental data obtained by Shim y col<sup>19</sup>.

Cyclohexanol (1) + Cyclohexanone (2)			
$x_l^a$	$y_l^a$	$x_l^{b,c}$	$y_l^{b,c}$
0.092	0.082	0.273	0.209
0.100	0.127	0.530	0.486
0.159	0.144	0.688	0.631
0.227	0.208	0.853	0.799
0.360	0.328	0.958	0.938
0.545	0.504		
0.681	0.642		
0.799	0.769		
0.884	0.861		

<sup>a</sup>Experimental data obtained by Shim y col<sup>19</sup>

<sup>b</sup>Experimental data obtained in the setup represented in Figure 2

<sup>c</sup> standard uncertainties are  $u(x_j) = u(y_j) = 0.01$ ;  $u(P) = 0.02 \text{ bar}$

**FIGURE CAPTIONS:**

Figure S1. VLE data for mixture cyclohexanol + cyclohexanone obtained in the experimental setup represented in Figure 2 (open symbols), which are compared with the experimental data obtained by Shim y col<sup>19</sup>, and the predicted data by NRTL equation using NRTL parameters obtained from Dortmund Data Bank.

Figure S2: Experimental  $\ln \gamma_i$  vs. liquid phase composition at 1 bar for the mixture cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one.

Figure S3: Experimental  $\ln \gamma_i$  vs. liquid phase composition at 1 bar for the mixture cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one.

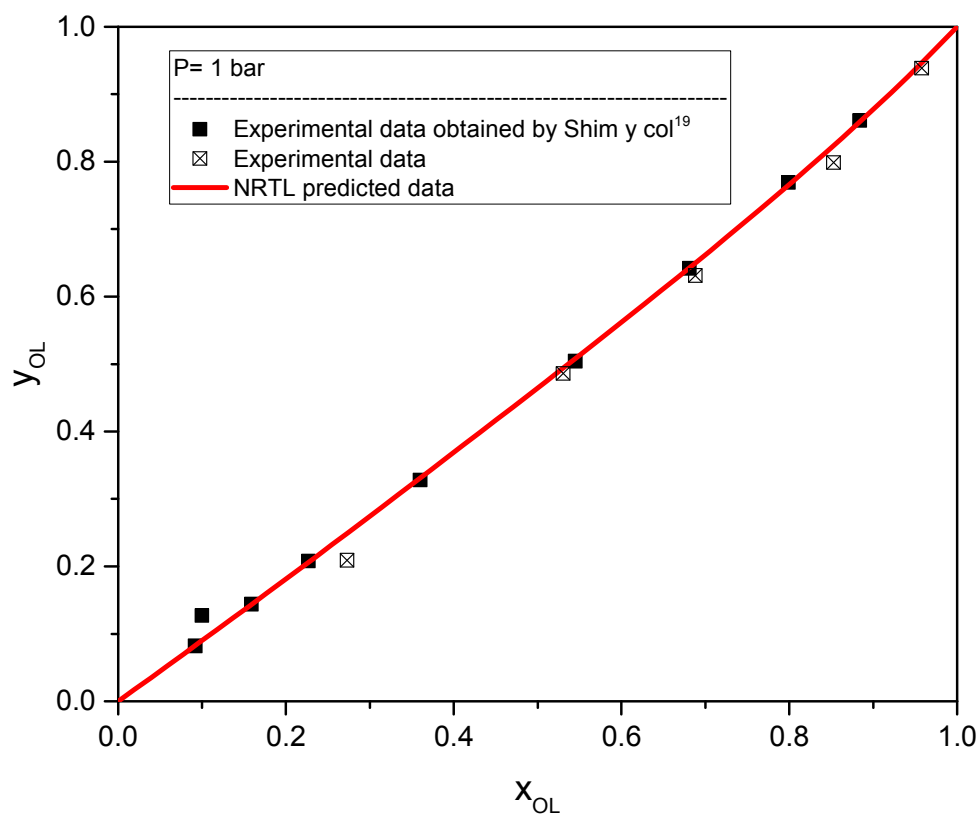


Figure S1. VLE data for mixture cyclohexanol + cyclohexanone obtained in the experimental setup represented in Figure 2 (open symbols), which are compared with the experimental data obtained by Shim y col<sup>19</sup>, and the predicted data by NRTL equation using NRTL parameters obtained from Dortmund Data Bank.

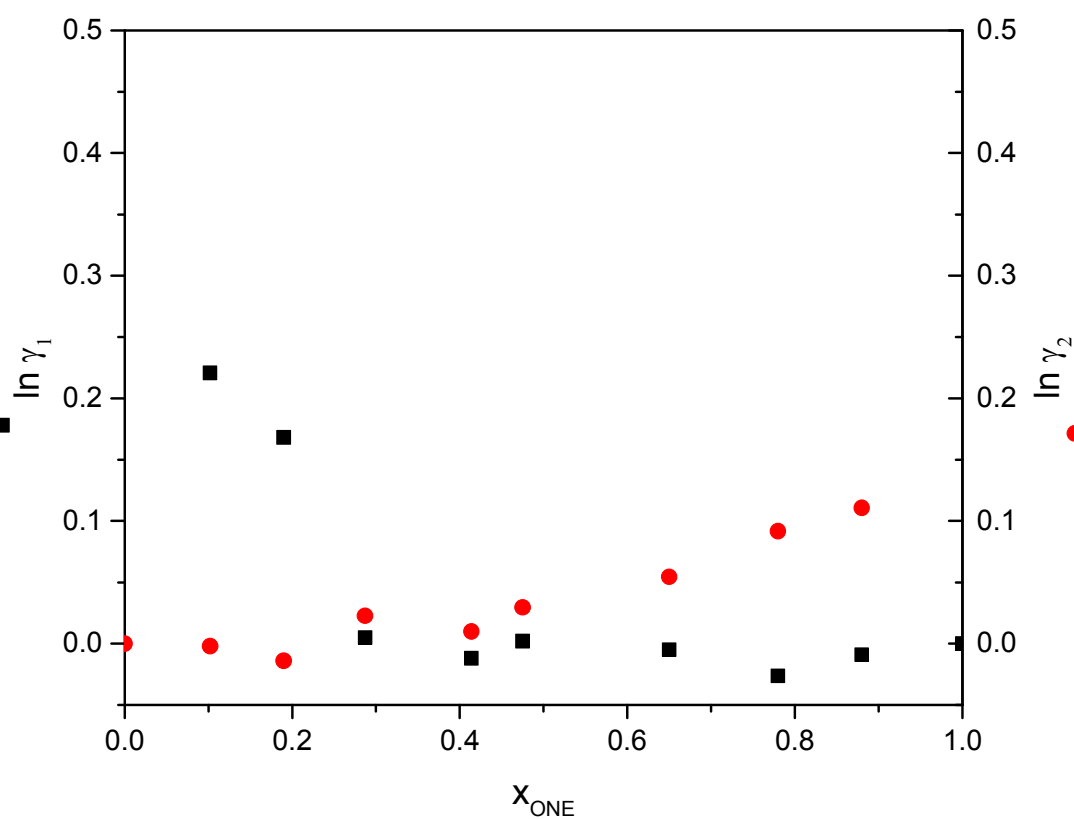


Figure S2: Experimental  $\ln \gamma_i$  vs. liquid phase composition at 1 bar for the mixture cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one.

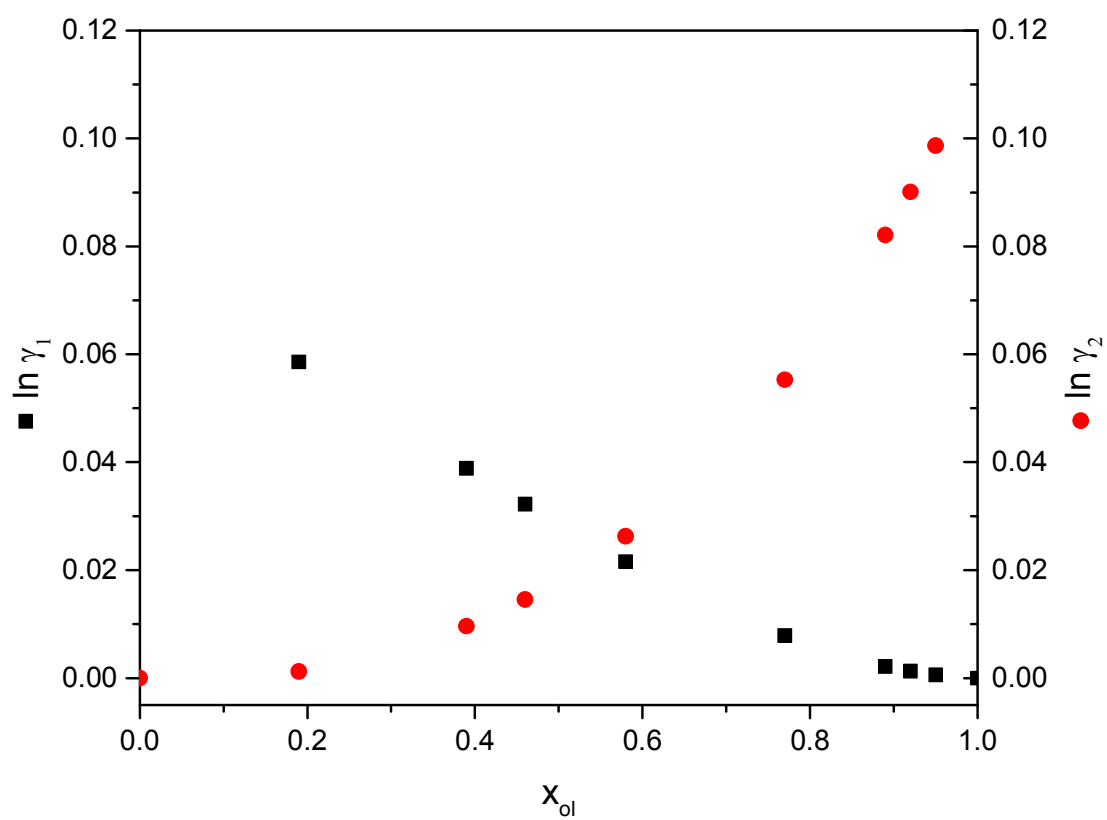


Figure S3: Experimental  $\ln \gamma_i$  vs. liquid phase composition at 1 bar for the mixture cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one.

---

## Artículo 5

---

***Título/title:*** Modelling of a Reactive Distillation in the production process of high purity Cyclohexanone to produce caprolactam.

***Autores/Authors:*** Lorenzo, D. , Perez-Galvan, C., Triana, C., Santos, A., Romero, A., Bogle, I.D.L.

***Índice de impacto/ Impact Index (JCR):*** 0.39

***Revista/Journal:*** Computer Aided Chemical Engineering 38, pp. 176-181

***Citas (2016)/cited by:*** 0.

***Año de publicación/ publication year:*** 2016.

Zdravko Kravanja, Miloš Bogataj (Editors), Proceedings of the 26<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26  
June 12th -15th, 2016, Portorož, Slovenia © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.  
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50034-5>

## Modelling of a Reactive Distillation in the production process of high purity Cyclohexanone to produce caprolactam

David Lorenzo<sup>a\*</sup>, Carlos Perez-Galvan<sup>b</sup>, Cristian Triana<sup>b</sup>, Aurora Santos<sup>a</sup>, Arturo Romero<sup>a</sup>, I.David L. Bogle<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Univerisad Complutense de Madrid, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas. Avda. Complutense S/N, 28040 Madrid, Spain.*

<sup>b</sup> *University College London, Department of Chemical Engineering, Torrington Place, WC1E 7JE London, United Kingdom.*

*dlorenzo@ucm.es*

### Abstract

Cyclohexanone (ONE) is an important raw material to promote caprolactam (CPL). It is used as a monomer in nylon industries. In the ONE production process, this component needs to be purified from a mixture of cyclohexanol (OL) and some impurities such as 2-cyclohexen-1-one (CXENONE). The concentration of these impurities must be reduced o in order to improve the quality of nylon fibres produced from CPL.

The main scope of this work is to model a reactive distillation column where the cyclohexanone (ONE) is separated from a mixture of cyclohexanol (OL) and 2-cyclohexen-1-one (CXENONE). The model is developed in gPROMS, where the kinetic model is implemented alongside with the NRTL equation whose binary interaction parameters are also obtained experimentally.

The aforementioned model is validated in a packed distillation column operating at continuous conditions. This experimental setup is used to prove the capacity of the model to explain the real operation conditions. The mathematical model has shown favourable predictions on temperature profiles, concentration profile and conversion of all the compounds in each stage of the column. Finally, the MINLP problem formulation for optimising real operation is suggested along with planned sensitivity studies which will next be tackled.

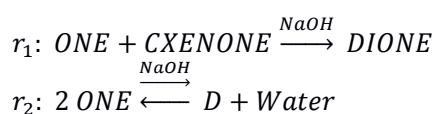
**Keywords:** Process integration, Reactive Distillation, Cyclohexanone, Modelling, 2-cyclohexen-1-one.

### 1. Introduction

One of the most commonly used processes for caprolactam production is promoted by the oxidation of cyclohexane in presence of catalytic metal salts to obtain a reaction mixture known as KA-oil, which contains ONE, OL and other impurities such as CXENONE (Burlone, Sink et al. 2006). ONE, which is purified from KA-oil, reacts with hydroxylamine in oleum media, producing CPL by the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime (Romero, Santos et al. 2004). The quality of nylon fibres, which are produced from the polymerisation of CPL, is highly affected by the amount and type of organic by-products present in pure ONE.

The main impurities are aldehydes and unsaturated compounds, CXENONE the most studied impurity (Lorenzo, Santos et al. 2013a). This compound presents a similar reactive behaviour like cyclohexanone. Simple distillation has proven to be ineffective for CXENONE removal. In order to reduce the amount of this impurity, reactive distillation has been proposed as a viable alternative (Wyatt, Benneker et al. 2004).

A chemical reaction using a basic catalyst is proposed to remove the CXENONE, as shown in reaction  $r_1$ . The addition of NaOH develops the reaction between CXENONE and ONE. These compounds react by the Michael addition generating two isomers, which are considered as DIONE in this work. DIONE has a higher boiling point than ONE and can be easily separated by distillation in further purification steps (Lorenzo, Santos et al. 2013b).



Nevertheless, the presence of alkali within the reaction medium also promotes the self-condensation of ONE, producing a mixture of heavier compounds which can be easily removed by distillation. However, this is an undesirable reaction which represents losses of ONE in the system. NaOH develops an aldol condensation of ONE to form 2-(1-cyclohexenyl) cyclohexanone (D1) and 2-cyclohexylidenecyclohexanone (D2) in the liquid phase, also regarded as dimers (D). The production of higher mass weight compounds, which can be produced by consecutive condensations, are neglected in the operating conditions used (Lorenzo, Santos et al. 2013a). Thus, it is desirable to minimise the amount of these dimers in the caprolactam production since it implies a raw material loss.

In this work, a reactive distillation column is modelled and the model validated in order to select the operating conditions that guarantee the removal of CXENONE with minimum losses of ONE. The MINLP problem will deal with the real conditions on a future paper.

## 2. Experimental

The reactive distillation model, which is proposed in this work, is validated in a packed distillation column operating at continuous conditions. The experimental setup comprises a distillation column whose shell is made of stainless steel, with an internal diameter of 30 mm and a height of 500 mm. The packing is made of PTFE Rasching rings of 6 mm, in order to avoid the corrosion caused by NaOH. The feed mixture and NaOH streams are supplied by two HPLC pumps (Agilent 1100 series). Both streams can be fed into three different positions in order to study the effect of the relative position of NaOH.

Another quaternary HPLC pump (Agilent 1100 series) is used to remove the distillate and bottom streams. The vapour stream, which flows through the column, is generated in a kettle reboiler. This experimental setup was already used in a previous work, where the height equivalent to a theoretical plate (HETP) was determined by (Lorenzo, Santos et al. 2015). Under operating conditions, the column is capable of developing four equilibrium stages. The reflux rate is measured after finishing each experiment and is



obtained by measuring the volumetric flow rate of the condensate collected in the cooler under steady state conditions.

### 3. Distillation column model.

In this work, the modelling of the distillation column is based on the equilibrium-stage model using reaction kinetics (EQ-Kin), where the experimental reaction rates are included in the both mass balance and energy balance. To assume that in each stage the equilibrium is achieved, equilibrium relations and sum equations have been taken into account (Taylor and Krishna 2000, Keller and Górak 2013).

The kinetic models for reaction 1 and reaction 2 are shown in Eq. (1) and Eq. (2), respectively. The kinetic models are function of the catalyst concentration, temperature and the concentration of each species in the liquid phase. Furthermore, the self-condensation of ONE is a reversible reaction and it is also presented. These reaction rates were obtained experimentally and the results are presented by (Lorenzo, Santos et al. 2013a, Lorenzo, Santos et al. 2013b).

$$r_1 = 1.23 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{2914}{T}\right) \cdot C_{NaOH}^2 (C_{CXENONE} \cdot C_{ONE}) \quad (1)$$

$$r_2 = \left[ 1.56 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{15944}{T}\right) \cdot C_{NaOH} \right] \left[ C_{ONE}^2 - \frac{C_{H_2O} C_D}{1.50 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{7118}{T}\right)} \right] \quad (2)$$

where  $r_i$  is expressed in mmol of ONE/kg·min,  $T$  in K,  $C_{NaOH}$  in mmol/kg and  $C_j$  in mmol/kg.

The thermodynamic behaviour of the system can be explained by using the vapour-liquid equilibrium (VLE) data of binary mixtures (i.e. OL + ONE, ONE + CXENONE and OL+CXENONE) presented in the works of Lorenzo et. al 2015. For this paper the thermodynamic data and kinetics obtained experimentally have been used to model a single equilibrium stage. This generic stage model was then used within EQ-Kin to model the complete column. The reaction system considered in this work has not been studied; therefore the thermodynamic properties are not available in simulation packages. gPROMS is used in this work for the simulation and optimisation of the reactive distillation column and given its equation-oriented language, the experimental values can be used to model the column behaviour.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Compound distribution in the column distillation.

The component distribution between bottom and top, in the distillation column, is studied analysing a sample by GC/MS. In Figure 1, the result for a sample taken at 360 min, at 4.2 reflux ratio,  $C_{NaOH} = 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $Qa = 1.5 \text{ mLmin}^{-1}$ ,  $ONA_0 = 60\%$  and  $OL_0 = 40\%$ ,  $C_{CXENONE,0} = 3500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , is plotted. ISTD depicts the peak of internal standard, which is used to quantify the impurities, D1, D2 and D3 (dimers of self-condensation of ONE) are the compounds lumped as Dimers (D), and DIONE 1, DIONE 2 (dimers of ONE and CXENONE condensation) are lumped compounds as DIONES.

As can be seen in Figure 1 in the top stream the heavier compounds, DIONE and D, are not present. It means that these compounds are only removed by the bottom stream and this behaviour can be explained assuming that they are only presented in the liquid phase. It can be modelled assuming that the partition coefficients of these components are close to negligible.

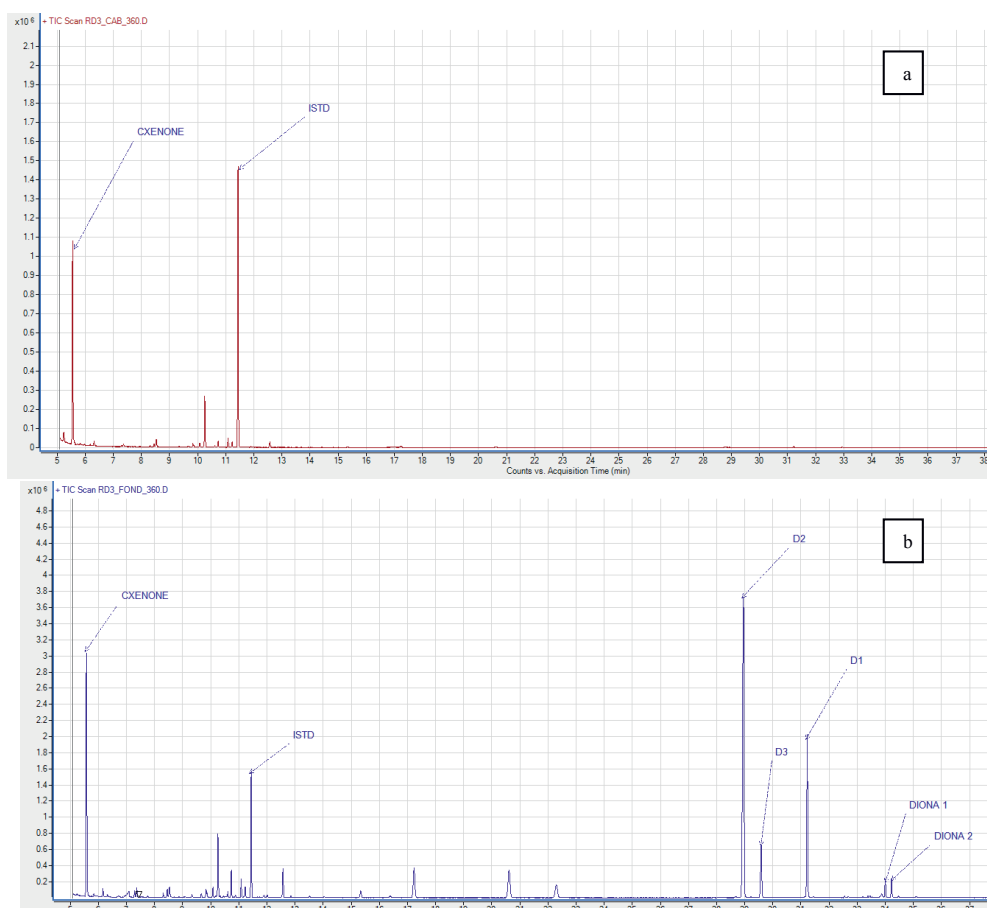


Figure 1. Mass chromatograms at 360min of operation in continuous mode of a) top stream and b) bottom stream which leave the column.

#### 4.2. Validation of the model.

Different experimental conditions are tested in the experimental setup at 4.2 reflux rate,  $C_{NaOH} = 500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $Qa = 1.5 \text{ mLmin}^{-1}$ ,  $ONA_0 = 60\%$  and  $OL_0 = 40\%$ ,  $C_{CXENONE,0} = 3500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , in order to find how the different variables, such as reflux rate, affect to the conversion of ONE and CXENONE. The experimental results are plotted over the prediction of the distillation model of four equilibrium stages. As can be seen in Figure 2, the model fits very well to experimental results. The experimental data can be used to prove the use of the model in the optimization process.

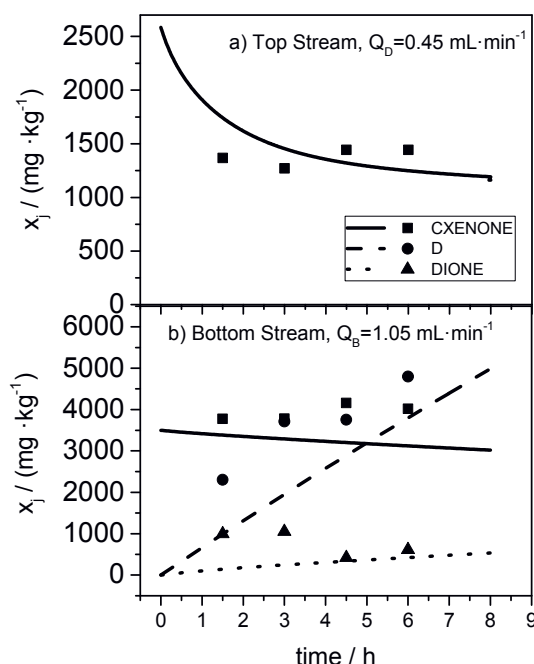


Figure 2: Composition of compound  $j$  in a) and top stream b) bottom stream. Symbols depict experimental data obtained. Solid lines depict the composition values predicted by EQ-KIN model.

## 5. MINLP optimisation

The optimisation of the operating conditions and the design of the distillation column under real settings of flow rates, pressure and temperature will be addressed in a future work. The main scope is to minimise the total annual cost in which the operating costs, the total capital investment and the cost related to the loss of ONE due to self-condensation are taken into account. The objective function is expressed in Eq. (3). This objective will be achieved with the most suitable values of reflux ratio (RR), concentration of NaOH fed into the reaction section and pressure.

$$F_{obj} = \min \left[ \sum \text{annual operating cost} + \sum \frac{\text{Capital investment}}{\text{payback period}} \right] \quad (3)$$

In order to calculate the number of total equilibrium trays and number of reactive trays the MINLP approach is proposed. A binary variable in each tray indicates whether that tray is present in the column or not. In this work this concept is applied to determine the optimal locations for the reflux, boilup and the tray in which the catalyst is fed into the column, therefore the number of reactive trays can be also determined (Viswanathan and Grossmann 1993). In order to ensure that the solution provides only the suitable structure, the sum of every binary variable has to be equal to one. The restriction equations are as follow:

$$\sum_{j=1} \alpha_j = 1 \quad j = 1, 2, \dots \text{Number of reactivation trays} \quad (4)$$

$$\sum_{j=1} \beta_j = 1 \quad j = 1, 2, \dots \text{Number of stripping trays} \quad (5)$$

$$\sum_{j=1} \gamma_j = 1 \quad j = 1, 2, \dots \text{Number of reactive trays} \quad (6)$$

The high influence of CXENONE concentration in the quality of nylon fibers limits the operation conditions of the distillation column, also a higher concentration of ONE is desired and used as constraint in the optimisation step (>99 %).

## 6. Conclusions

The model developed in this work can be used to predict the behaviour of a reactive distillation in the purification process of cyclohexanone and cyclohexanol to reduce the amount of 2-cyclohexen-1-one which can affect to the quality of nylon fibres. The NRTL parameters experimentally obtained are included in the model. The model is validated in an experimental setup in order to guarantee that the trend and the order of magnitude of the concentration for each compound can be explained and predicted by the model, the concentration of each compound is experimentally obtained. A methodology for the optimisation of the system is proposed as a way to find the most suitable operating conditions and design of the distillation column. Using gPROMS, the system can be optimised under real operation conditions, to achieve the most suitable conditions.

## References

- D. A. Burlone, R. M. Sink, J. Lanza and K. Gust (2006). A Method o Minimizing Aldehyde-Based Impurities in a Process Stream. WO/2006/087347.
- T. Keller and A. Górak (2013). Modelling of homogeneously catalysed reactive distillation processes in packed columns: Experimental model validation. *Computers & Chemical Engineering* 48: 74-88.
- D. Lorenzo, A. Santos and A. Romero (2015). Vapor-Liquid Equilibria of Cyclohexanone + 2-Cyclohexen-1-one and Cyclohexanol + 2-Cyclohexen-1-one, Validated in a Packed Column Distillation. *Journal of Chemical & Engineering Data*.
- D. Lorenzo, A. Santos, E. Simon and A. Romero (2013a). Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2257-2265.
- D. Lorenzo, A. Santos, E. Simon and A. Romero (2013b). Kinetics of Alkali-Catalyzed Condensation of Impurities in the Cyclohexanone Purification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52,45: 15780-15788.
- A. Romero, A. Santos and P. Yustos (2004). Effect of Methyl- $\delta$ -valerolactams on the Quality of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 1557-1560.
- R. Taylor and R. Krishna (2000). Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science* 55,22: 5183-5229.
- J. Viswanathan and I. E. Grossmann (1993). Optimal Feed Locations and Number of Trays For Distillation-Columns with Multiple Feeds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32,11: 2942-2949.
- L. Wyatt, A. H. Benneker and A. P. H. Schouteten (2004). Process for reducing the aldehyde concentration in a mixture comprising cyclohexanone and one or more aldehydes, Koninklijke DSM N.V., Neth. . 8 pp.



### Conclusiones/Conclusions

---

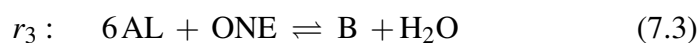
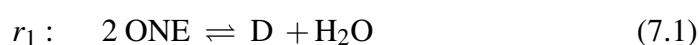
Las principales conclusiones de esta Tesis Doctoral se resumen a continuación. Se han clasificado en tres grupos, aquellas relacionadas con el mecanismo y cinética de condensación de cetonas insaturadas y aldehídos lineales, las relacionadas con los datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas a destilar para la purificación de la ciclohexanona y aquellas relacionadas con el diseño y optimización de la etapa de destilación reactiva para purificar la ciclohexanona:

1. Respecto a la condensación de cetonas y aldehídos lineales se han obtenido las siguientes conclusiones:
  - 1.1. La autocondensación de la ciclohexanona sigue el mecanismo de una condensación aldólica. En esta reacción se ha identificado y cuantificado el intermedio hidratado, 1-hidroxi-1,1-bi(ciclohexil)-2-ona, y dos dímeros de deshidratación de éste compuesto, 2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona y 2-ciclohexilideneciclohexanona. El agua producida en la deshidratación del intermedio favorece la reacción inversa, con la hidrólisis de los compuestos condensados, alcanzando el equilibrio a conversiones relativamente bajas de ciclohexanona. La autocondensación de ciclohexanona supone pérdidas de materia prima en el proceso de purificación de ciclohexanona.
  - 1.2. La condensación de aldehídos lineales (pentanal y hexanal) que se encuentran como impurezas con la ciclohexanona sigue también un mecanismo

de condensación aldólica. El aldehído condensa con la ciclohexanona formando inicialmente un intermedio hidratado, que se deshidrata posteriormente para dar el producto final de condensación aldólica. Los productos de condensación del pentanal y la ciclohexanona son el 2-(1-pentenil)-ciclohexanone y el 2-pentilidene-ciclohexanone. Para la reacción entre el hexanal y la ciclohexanona se identifican y cuantifica el 2-(1-hexen-1-il)-ciclohexanone y 2-hexilidene-ciclohexanone.

- 1.3. La 2-ciclohexen-1-ona, que se encuentra como impureza en la ciclohexanona, reacciona con esta cetona por un mecanismo de condensación que no transcurre por vía de un intermedio hidratado. La existencia de un doble enlace en la impureza es la causa de que esta cetona insaturada reaccione con la ciclohexanona siguiendo un mecanismo de condensación de Michael, dando como productos de condensación el 1'-biciclohexil-2,3'-dione y 1,1'-biciclohexil-2,2'-dione.
- 1.4. La autocondensación aldólica de ciclohexanona se produce rápidamente en medio ácido, siendo además la energía de activación de esta reacción en medio ácido menor que la obtenida para la autocondensación en medio básico.
- 1.5. La condensación de 2-ciclohexen-1-ona se produce a mayor velocidad y con mayor selectividad en medio básico. En los experimentos donde se emplearon catalizadores ácidos, homogéneo o heterogéneos, no se consiguieron conversiones significativas de esta impureza, pero sí pérdidas importantes de materia prima por la reacción de autocondensación. Por ello se ha seleccionado la catálisis básica para la eliminación de impurezas insaturadas de la ciclohexanona. Se ha elegido el hidróxido sódico como catalizador por su bajo coste y su facilidad de dosificación en la operación industrial.
- 1.6. El aumento de temperatura favorece la eliminación de impurezas y la autocondensación de ciclohexanona. Sin embargo, la energía de activación de esta última reacción es más elevada y, por tanto, la selectividad en la eliminación de impurezas respecto a la autocondensación aumenta al disminuir la temperatura.

- 1.7. El aumento de la concentración de catalizador favorece la eliminación de impurezas y la autocondensación de ciclohexanona. En este caso el orden de reacción de la concentración del catalizador es mayor en la condensación de 2-ciclohexen-1-ona que en la autocondensación de ciclohexanona o condensaciones entre aldehídos y ciclohexanona. Por tanto, la selectividad a la primera reacción aumenta al aumentar la concentración de catalizador.
- 1.8. Las reacciones de condensación aldólica son reversibles y endotérmicas. La condensación de Michael es irreversible.
- 1.9. El modelo cinético de la autocondensación de ciclohexanona y de condensación de ciclohexanona con impurezas (pentanal, hexanal y 2-ciclohexen-1-ona) en presencia de hidróxido sódico como catalizador se puede representar por las siguientes ecuaciones:



$$r_1 = \left[ 1.56 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-15944}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \right] \cdot \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{D}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{1.50 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-7118}{T}\right)} \right) \quad (7.5)$$

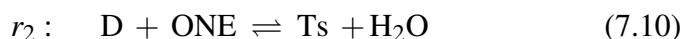
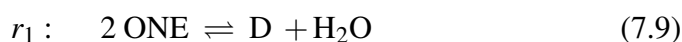
$$r_2 = 2.52 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-417}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot (C_{\text{ONE}} \cdot C_{\text{5AL}}) \quad (7.6)$$

$$r_3 = 2.62 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-480}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot (C_{\text{ONE}} \cdot C_{\text{6AL}}) \quad (7.7)$$



$$r_4 = 1.23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-2914}{T}\right) \cdot C_{NaOH}^2 \cdot (C_{ONE} \cdot C_{CXENONE}) \quad (7.8)$$

1.10. En condiciones ácidas, además de los dímeros (2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona y 2-ciclohexilideneciclohexanona), se han obtenido trímeros ((2, 6 -di (1 - ciclohexenil) ciclohexanona, 2,6 diciclohexilidenciclohexanona y 2- (1-ciclohexenil) - 6 -ciclohexilideneciclohexanona)) de la condensación de ciclohexanona en cantidades significativas, ya que estas reacciones se ven favorecidas en este medio. Dadas las características higroscópicas de la Amberlita 15 utilizada como catalizador, parte del agua formada es adsorbida sobre la superficie del sólido. En medio ácido se ha obtenido el siguiente modelo cinético para la autocondensación de la ciclohexanona, con amberlita A15 como catalizador:



$$r_1 = \frac{\exp\left(4.73 - \frac{8209}{T}\right) C_{Cat} \left( C_{ONE}^2 - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(14.22 \frac{7118}{T}\right)} \right)}{(1 + 3.63 \cdot 10^{-4} \cdot C_D + 0.017 \cdot C_{H_2O})^2} \quad (7.11)$$

$$r_2 = \frac{\exp\left(52.83 - \frac{26441}{T}\right) C_{Cat} (C_{ONE} \cdot C_D)}{(1 + 3.63 \cdot 10^{-4} \cdot C_D + 0.017 \cdot C_{H_2O})^2} \quad (7.12)$$

2. Respecto al estudio del equilibrio líquido vapor de las mezclas ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona:

2.1. El equipo experimental de una etapa de equilibrio empleado para la obtención de los datos VLE es capaz de reproducir adecuadamente datos ter-

modinámicos de equilibrio para la mezcla ciclohexanol + ciclohexanona encontrados de bibliografía. Esta coincidencia valida el equipo experimental VLE utilizado en la obtención de los datos de equilibrio de las mezclas ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona. Se ha comprobado, mediante los test de consistencia termodinámica de Wisniak y de las áreas que los datos VLE de estas mezclas binarias son consistentes termodinámicamente.

2.2. Los datos VLE experimentales de las mezclas binarias de 2-ciclohexen-1-ona con ciclohexanol o ciclohexanona se emplean en el cálculo del coeficiente de actividad de esta impureza en sus mezclas líquidas binarias, mediante la ecuación de Raoult simplificada. Los parámetros de interacción binaria de la ecuación NRTL obtenidos a partir de estos coeficientes son capaces de reproducir adecuadamente los datos experimentales VLE de las mezclas binarias ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona, obtenidos en el equipo de una etapa de equilibrio. Los resultados de los parámetros de interacción binaria de la Ecuación de NRTL se resumen en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1:** Parámetros de la Ecuación de NRTL (Ec. 5.42) obtenidos por ajuste de los datos VLE obtenidos experimentalmente.

	cyclohexanone (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)	cyclohexanol (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)
$A_{ij} \pm std$	$-477.99 \pm 5.79$	$258.74 \pm 7.00$
$A_{ji} \pm std$	$791.01 \pm 14.10$	$-183.73 \pm 5.23$

2.3. Mediante la Ecuación de UNIFAC y suponiendo comportamiento ideal de a fase líquida se predicen adecuadamente los datos VLE para la mezcla ciclohexanona + 2-ciclohexen-1-ona pero los datos VLE de la mezcla ciclohexanol + 2-ciclohexen-1-ona sólo son ajustados adecuadamente con la ecuación NRTL y los parámetros de interacción binaria obtenidos.

2.4. Los parámetros de interacción binaria NRTL obtenidos a partir de datos experimentales VLE permiten predecir adecuadamente los datos en la columna de rectificación que opera en continuo de laboratorio puesta punto

en esta Tesis a la que se alimentan mezclas ternarias de ciclohexanol, ciclohexanona y 2-ciclohexen-1-ona.

### 3. Respecto a la validación del modelo de destilación reactiva.

- 3.1. La validación del modelo se lleva a cabo en una columna de rectificación experimental. Los valores experimentales son fielmente reproducidos por el modelo desarrollado en gPROMS.
- 3.2. La hipótesis de que los compuestos pesados de condensación de 2-ciclohexen-1-ona y ciclohexanona y de autocondensación de ciclohexanona están en la fase líquida, y por tanto abandonan la columna por el fondo, se comprueba experimentalmente.
- 3.3. El estado estacionario de la columna se alcanza tras 6 h de reacción cuando se alimenta al inicio de la reacción una mezcla dopada con el producto de condensación de la ciclohexanona, 2-ciclohexiliden ciclohexanona.
- 3.4. El modelo reproduce los datos experimentales de conversión de 2-ciclohexen-1-ona.
- 3.5. El modelo de destilación reactiva predice de manera adecuada las concentraciones de ciclohexanol y ciclohexanona en las corrientes de cabeza y fondo.
- 3.6. El modelo de destilación reactiva reproduce la cantidad de productos de condensación obtenidos experimentalmente.
- 3.7. El modelo también es capaz de reproducir el comportamiento dinámico de la columna cuando no se alimentan 2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona y 2-ciclohexilideneciclohexanona en el reboiler inicialmente.
- 3.8. En la instalación experimental de cuatro pisos de equilibrio no se observa que las variaciones en la razón de reflujo supongan variaciones en las conversiones de 2-ciclohexen-1-ona. La razón de reflujo afecta a la producción de 2-(1-ciclohexenil) ciclohexanona y 2-ciclohexiliden ciclohexanona, expresados como dímeros cuando la concentración de NaOH es  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$ .

- 3.9. La concentración de NaOH empleada, afecta de manera significativa a la conversión de 2-ciclohexen-1-ona y a la producción de dímeros observada.
4. Los efectos de las variables en una columna de rectificación reactiva que opera en condiciones que se asemejan a la operación se resumen:
- 4.1. La conversión de 2-ciclohexen-1-ona tiene un máximo cuando aumenta la razón de reflujo, mientras que la conversión de ciclohexanona debido a la autocondensación disminuye.
- 4.2. La conversión de 2-ciclohexen-1-ona y de ciclohexanona aumentan al aumentar la cantidad de NaOH empleada. Y por tanto, también aumentan los costes unitarios totales.
- 4.3. La disminución de la presión, favorece la separación de ciclohexanona, obteniéndose altas purezas de ciclohexanona en la cabeza de la columna.
- 4.4. El aumento de presión supone la disminución de la temperatura de la columna, lo que favorece a la conversión de 2-ciclohexen-1-ona disminuyendo las pérdidas de ciclohexanona por autocondensación debido a la diferencia de energías de activación de ambas reacciones.
- 4.5. El aumento del número de pisos donde la reacción tiene lugar, aumenta la conversión de 2-ciclohexen-1-ona, además, cuanto más arriba de la columna se alimenta el catalizador, más se ve afectada esta reacción frente a la de autocondensación de ciclohexanona.
5. Respecto a la optimización del funcionamiento de una columna de destilación reactiva en condiciones de operación reales.
- 5.1. Los algoritmos MINLP se usan para obtener las condiciones óptimas de operación de una destilación reactiva en condiciones reales de operación, que supongan el valor mínimo de coste total unitario por kg de ciclohexanona pura (99.5 %w:w) con un contenido de 2-ciclohexen-1-ona de  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- 5.2. Se obtiene el valor óptimo para las variables de operación: concentración de NaOH, presión y razón de reflujo, y las variables de diseño: número de

pisos totales y número de pisos de reacción, las cuales se resumen en la Tabla 7.2.

**Tabla 7.2:** Valores óptimos de las variables de operación y diseño de la columna cuando opera con los valores de caudal de alimentación y caudales de salida de la Tabla 5.10.

Parámetros	Valor
Presión, <i>bar</i>	0.12
$C_{CXENONE}, mg \cdot kg_{ONA}^{-1}$	15
$C_{ONE}, \%$	99.56
Razón de Reflujo (RR)	2.52
TUC, $\$ \cdot kg_{ONE}$	0.76
$C_{NaOH}, mmol \cdot kg_{KA-oil}^{-1}$	33.1
Nstrip	21
Nrect	19
Ntrays	41
Piso alimentación NaOH	4
$d_{col}, m$	2.31

5.3. La autocondensación de ciclohexenona tiene lugar principalmente en el reboiler debido a la temperatura de operación y al holdup.

---

## Conclusions

---

The main conclusions of this project are summarized can be clasified in three points: those related to the condensation mechanism of unsaturated ketones and linear aldehydes, those related to the liquid-vapor equilibrium data of the mixtures to be distilled for the purification of cyclohexanone and those related to the design and optimization of the Reactive distillation step to purify the cyclohexanone:

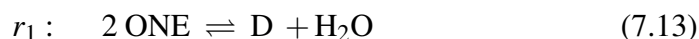
1. Regarding to the condensation of ketones and linear aldehydes, the following conclusions were obtained:
  - 1.1. Self-condensation of cyclohexanone follows an aldol mechanism. In this reaction a hydrated intermediate, 1-hydroxy-1,1-bi (cyclohexyl) -2-one, and two dehydration dimers, 2- (1-cyclohexenyl) cyclohexanone and 2-cyclohexylidenecyclohexanone were identified and quantified. Water produced in the dehydration of the intermediate compound helps the reverse reaction, which means a hydrolysis of the dimer compounds, so as an equilibrium stage was reached at low conversions of cyclohexanone. The self-condensation of cyclohexanone entails losses of raw material in the process of purification of cyclohexanone.
  - 1.2. Condensation reaction of linear aldehydes (pentanal and hexanal) presented as impurities with cyclohexanone also follows an aldol mechanism. The aldehydes initially react with cyclohexanone and a hydrated intermediate is formed, which is subsequently dehydrated to give the final condensation products. Condensation products of pentanal and cyclohexanone are 2- (1-pentenyl) -cyclohexanone and 2-pentylidene-cyclohexanone. The reaction between hexanal and cyclohexanone, 2- (1-hexen-1-yl) -cyclohexanone and

2-hexylidene-cyclohexanone have been also identified and quantified.

- 1.3. 2-cyclohexen-1-one, which is found as an impurity in cyclohexanone, reacts with cyclohexanone following a condensation mechanism of Michael. The double bond in the impurity promotes that this reaction does not run through a hydrated intermediate. 1'-bicyclohexyl-2,3'-dione and 1,1'-bicyclohexyl-2,2'-dione are identified and quantified as condensation products in this reaction.
- 1.4. The activation energy of the self-condensation of cyclohexanone is lower in acid medium than that in basic medium. It means the reaction is faster when an acid catalyst is used.
- 1.5. The reaction rate and selectivity of 2-cyclohexen-1-one condensation are higher when the reaction takes place using a basic catalyst. In the experiments where acid (homogeneous or heterogeneous) catalyst was used, negligible conversion of this impurity was achieved, whereas losses of material raw, as self-condensation of cyclohexanone, were accomplished. For this reason, a basic catalysis was selected for the removal of unsaturated ketones from cyclohexanone. Sodium hydroxide has been chosen as a catalyst due to its low cost and easy of using in industrial operation.
- 1.6. The higher temperature, the higher reaction rate of removal of impurity reactions. This effect is also observed in the self-condensation of cyclohexanone. However, the activation energy of self-condensation of cyclohexanone is higher, therefore, the lower temperature, the higher selectivity in the removal of impurities.
- 1.7. The higher catalyst concentration is used, the higher reaction rate of elimination of impurities and the self-ocondensation of cyclohexanone. In this case, the reaction order of the catalyst concentration is greater in the condensation of 2-cyclohexen-1-one than in the self-condensation of cyclohexanone and reaction between aldehydes and cyclohexanone. For this reason, the higher catalyst concentration, the higher selectivity of the 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone reaction.
- 1.8. Aldolic condensation reactions are reversible and endothermic, whereas,

Michael's condensation is irreversible.

- 1.9. The kinetic model of cyclohexanone self-condensation and cyclohexanone condensation with impurities (pentanal, hexanal and 2-cyclohexen-1-one), when sodium hydroxide is used as a catalyst, can be summarized by the following equations:



$$r_1 = \left[ 1.56 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-15944}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \right] \cdot \left( C_{\text{ONE}}^2 - \frac{C_{\text{D}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{1.50 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-7118}{T}\right)} \right) \quad (7.17)$$

$$r_2 = 2.52 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-417}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot (C_{\text{ONE}} \cdot C_{5\text{AL}}) \quad (7.18)$$

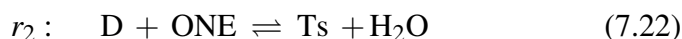
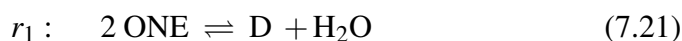
$$r_3 = 2.62 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-480}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot (C_{\text{ONE}} \cdot C_{6\text{AL}}) \quad (7.19)$$

$$r_4 = 1.23 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-2914}{T}\right) \cdot C_{\text{NaOH}}^2 \cdot (C_{\text{ONE}} \cdot C_{\text{CXENONE}}) \quad (7.20)$$

- 1.10. Using an acid catalyst, self-condensation of cyclohexanone reacts to produce dimers (2- (1-cyclohexenyl) cyclohexanone and 2- cyclohexylidenecyclohexanone), and trimers (2,6-di (1-cyclohexenyl)cyclohexanone, 2,6 dicyclohexylidenecyclohexanone and 2-(1 -cyclohexenyl)-6-cyclohexylidene -cyclohexanone)) in important amounts, since these reactions are favored



in an acid medium. Due to the hygroscopic feature of Amberlite 15 used as catalyst, some of the water formed is adsorbed on the surface of the solid. The following kinetic model was obtained for the self-condensation of cyclohexanone with Amberlite 15 as catalyst:



$$r_1 = \frac{\exp\left(4.73 - \frac{8209}{T}\right) C_{Cat} \left( C_{ONE}^2 - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(14.22 \frac{7118}{T}\right)} \right)}{(1 + 3.63 \cdot 10^{-4} \cdot C_D + 0.017 \cdot C_{H_2O})^2} \quad (7.23)$$

$$r_2 = \frac{\exp\left(52.83 - \frac{26441}{T}\right) C_{Cat} (C_{ONE} \cdot C_D)}{(1 + 3.63 \cdot 10^{-4} \cdot C_D + 0.017 \cdot C_{H_2O})^2} \quad (7.24)$$

2. Regarding to the vapor liquid equilibrium of the binary mixtures of cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one:

2.1. The experimental device used to obtain VLE data, which develops a single equilibrium stage, is capable of reproducing thermodynamic equilibrium data for the cyclohexanol + cyclohexanone mixture found in the literature. This coincidence validates the VLE experimental device used to obtain the experimental data of the binary mixtures of cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one. The thermodynamic consistency of the VLE data of these binary mixture were verified using both Wisniak and areas tests.

2.2. The thermodynamically consistent experimental data of the binary mixtures of 2-cyclohexen-1-one with cyclohexanol or cyclohexanone were used to fit the activity coefficients, which were previously calculated using the modified Raoult's law, to the NRTL model in order to obtain the binary

interaction parameters of this equation for those mixtures. The obtained parameters fit the experimental data, which were obtained in the single equilibrium step device, satisfactorily. The results of the binary interaction parameters of the NRTL Equation are summarized in Table 7.3.

**Tabla 7.3:** Parameters of NRTL equation (Eq. 5.42) obtained by fitting of VLE data, which were experimentally obtained in the single equilibrium setup.

	cyclohexanone (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)	cyclohexanol (1) + 2-cyclohexen-1-one (2)
$A_{ij} \pm std$	$-477.99 \pm 5.79$	$258.74 \pm 7.00$
$A_{ji} \pm std$	$791.01 \pm 14.10$	$-183.73 \pm 5.23$

- 2.3. Several predictive models, such as UNIFAC equation or the ideal behavior of the liquid phase, can predict VLE data of the binary mixture of cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one. However, VLE data of the binary mixture cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one can only be predicted with NRTL equation.
- 2.4. The binary interaction parameters were validated in a packed distillation column to demonstrate that the NRTL equation is capable of predicting the composition of distilled and bottoms streams when the column is working in steady state conditions feeding a ternary mixture of cyclohexanol, cyclohexanone, and 2-cyclohexen-1-one.
3. Regarding the validation of the reactive distillation model.
  - 3.1. Validation of the model is carried out in an experimental rectification column. The experimental values are faithfully reproduced by the model developed in gPROMS.
  - 3.2. The assumption that the condensation compounds produced by the reactions between 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone and self-condensation of cyclohexanone are presented in the liquid phase, therefore leave the column by the bottom stream, is experimentally tested.
  - 3.3. When a mixture doped with the condensation product of the cyclohexanone, 2-cyclohexylidene cyclohexanone, is initially used in the reboiler, the

- column reaches the steady state after 6 h of reaction.
- 3.4. The RD model reproduces the data of conversion of 2-cyclohexen-1-one, which were experimentally measured .
  - 3.5. The RD model adequately predicts the concentrations of cyclohexanol and cyclohexanone in the distilled and bottom streams.
  - 3.6. The reactive distillation model reproduces the amount of condensation products obtained experimentally.
  - 3.7. The model is also capable of reproducing the dynamic state of the column when 2- (1-cyclohexenyl) cyclohexanone and 2-cyclohexylidenecyclohexanone are not fed into the reboiler initially.
  - 3.8. It is not experimentally observed that the variation of the reflux ratio menas variations conversions of 2-cyclohexen-1-one. The reflux ratio affects the production of 2- (1-cyclohexenyl) cyclohexanone and 2-cyclohexylidenecyclohexanone, expressed as dimers, when the NaOH concentration is  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$ .
  - 3.9. The NaOH concentration employed significantly affects the conversion of 2-cyclohexen-1-one and the observed dimer production.
4. Study of effects of column operation conditios when it is working under real operation conditions.
    - 4.1. 2-cyclohexen-1-one conversion describes a maximum when the reflux ratio increases, while the conversion of cyclohexenone decreases due to its autocondensation reaction.
    - 4.2. The more NaOH is used, the more 2-cyclohexen-1-one conversion and cyclohexanone conversion. Also, total unit costs also increase, due to cyclohexanone losses.
    - 4.3. Vacuum pressures favor the separation between cyclohexanone and cyclohexanol, for this reason high pure cyclohexanona can be obtained at the top stream.
    - 4.4. The lower pressure, the lower reboiler temperture. It affects to 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanone conversiosn, but the first is more affect due to the difference of activation energies of both reactions.

4.5. The increase in the number of trays where the reactions take place increases the conversion of 2-cyclohexen-1-one.

5. Regarding the optimization of the operation of a reactive distillation column under real operating conditions.

5.1. The MINLP algorithms were used to obtain the optimum operating conditions of a reactive distillation under real operating conditions, assuming the minimum total cost of unit value per kg of pure cyclohexanone (99.5 % w:w) with a content of 2-cyclohexen-1-one of  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

5.2. The optimum value for the operating variables is obtained: NaOH concentration, pressure and reflux ratio, and design variables: number of total trays and number of reaction trays, which are summarized in Table ref tab: conoptim2

**Tabla 7.4:** Optimal values of operation conditions when the rectification column works under the conditions summarized in Table 5.10.

Parameters	Value
Pressure, <i>bar</i>	0.12
$C_{CXENONE}, \text{mg} \cdot \text{kg}_{ONA}^{-1}$	15
$C_{ONE}, \%$	99.56
Reflux Rate (RR)	2.52
TUC, $\$ \cdot \text{kg}_{ONE}$	0.76
$C_{NaOH}, \text{mmol} \cdot \text{kg}_{KA-oil}^{-1}$	33.1
Nstrip	21
Nrect	19
Ntrays	41
Feed Tray of NaOH	4
$d_{col}, m$	2.31

5.3. The reaction of self-condensation of cyclohexanone mainly takes place in the reboiler due to the temperature operation and liquid holdup.



---

## Bibliografía

---

Aragon, J. M., Vegas, J. M. R., Jodra, L. G., 1994. Self-condensation of cyclohexanone catalyzed by amberlyst 15. study of diffusional resistances and deactivation of the catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (3), 592–599.

Armor, J., Carlson, E., Jul. 28 1981. Process for ammoximation of cyclohexanone. US Patent 4,281,194.

URL <http://www.google.ch/patents/US4281194>

ACS, 2016. <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carotherspolymers.html> (visitada marzo 2016).

Belden, R., Roth, J., 1967. Production of cyclohexanone oxime. us patent 3338965.

URL <http://www.google.com/patents/US3338965>

Benneker, A., Pieters, P., Pit, A., Oevering, H., Jan. 18 2005. Process for the production of cyclohexanone oxime. US Patent 6,844,469.

URL <http://www.google.com/patents/US6844469>

Benneker, A., Schouteten, A., Wyatt, L., Jun. 30 2004. Process for reducing the aldehyde concentration in a mixture comprising cyclohexanone and one or more aldehydes. EP Patent App. EP20,030,076,125.

URL <http://www.google.com/patents/EP1433774A1?cl=en>

Berezin, I., Denisov, E., Emanuel', N., 1966. The oxidation of cyclohexane. In: Berezin, I., Denisov, E., Emanuel', N. (Eds.), *The Oxidation of Cyclohexane*. Pergamon, pp. iii –.

Bernard, P., Feb. 21 1967. Process for preparing cyclohexanone. patent: Us3305586.

US Patent 3,305,586.

URL <https://www.google.com/patents/US3305586>

Bhattacharya, A., Mungikar, A., 2003. Kinetic modeling of liquid phase oxidation of cyclohexane. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 81 (2), 220–229.

Billet, R., Schultes, M., 1999. Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings. *Chemical Engineering Research and Design* 77 (6), 498 – 504.

Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch, D. R., 1999. *Polymer handbook*. Vol. 89. Wiley New York.

Bryan, W., Aug. 12 1981. Process for preparing cycloalkanols and cycloalkanones. EP Patent 0,004,105.

URL <https://www.google.com/patents/EP0004105B1?cl=en>

Budavari, S.;Rahway, N., 1989. *The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. Merck and Co.

Burguet, M. C., Monton, J. B., Sanchotello, M., Vazquez, M. I., 1993. Vapor-liquid-equilibria of cyclohexanone plus cyclohexanol and cyclohexanone plus 2-methylcyclohexanone systems at 4.00 and 26.66 kpa. *J. Chem. Eng. Data* 38 (2), 328–331.

Burlone, D., Sink, R., Lanza, J., Gust, K., Aug. 24 2006. A method o minimizing aldehyde-based impurities in a process stream (basf aktiengesellschaft). wo 2006087347 a1. WO Patent App. PCT/EP2006/050,967.

URL <http://www.google.com/patents/WO2006087347A1?cl=en>

Cámara, J., 2010. *Química orgánica*. Vol III.: grupos funcionales y heterociclos. Síntesis.

Carothers, W., Feb. 16 1937. Linear condensation polymers. US Patent 2,071,250.

URL <https://www.google.com/patents/US2071250>

Carothers, W. H., 1929. Studies on polymerization and ring formation. i. an introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society* 51 (8), 2548–2559.

- Chung, Y. H., Peng, T. H., Lee, H. Y., Chen, C. L., Chien, I. L., 2015. Design and control of reactive distillation system for esterification of levulinic acid and n-butanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (13), 3341–3354.
- Clerici, M., Kholdeeva, O., 2013. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*. Wiley.
- Corma, A., Garcia, H., Primo, J., Sastre, E., 1991. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on zeolites. *Zeolites* 11 (6), 593–597.
- Cristobal, J., Guillen-Gosalbez, G., Jimenez, L., Irabien, A., DEC 2012. MINLP model for optimizing electricity production from coal-fired power plants considering carbon management. *ENERGY POLICY* 51, 493–501.
- Damme, J., Vangoole, Jt, Derooij, A. H., 1972. Cyclohexanone oxime made without by-product  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . *Chem. Eng.* 79 (15), 54–60.
- Engelmann, K., Bittrich, H.-J., 1963. Vapor-liquid equilibrium in cyclohexanone-cyclohexanol system at 30, 100, and 300 mm. hg. *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* 19 (1-2), 106–116.
- EPA, 2016. EPA chemical data report of cyclohexanone (visitada enero 2016).  
URL <http://www.epa.gov/cdr/>
- Estes, L. L., Schweizer, M., 2000. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ch. Fibers, 4. Polyamide Fibers.
- Fang, D.-r., Lu, J.-y., Zhang, H.-m., Li, J., Wang, Y.-y., 2013. Catalysts for hydration of cyclohexene to cyclohexanol. *Chemical Research in Chinese Universities* 29 (4), 743–746.
- Fergusson, S., Marchildon, E., Mutel, A., Nov. 12 2002. Process for converting caprolactam to nylon 6. US Patent 6,479,620.  
URL <http://www.google.com/patents/US6479620>
- Fischer, R., Jun. 19 2014. Process for preparing purified caprolactam from the beckmann rearrangement of cyclohexane oxime. US Patent App. 14/132,082.  
URL <http://www.google.com/patents/US20140171638>



- Fisher, W. B., Crescentini, L., by Staff, U., 2000. Caprolactam. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.
- Fisher, W. B., VanPeppen, J. F., 2000. Cyclohexanol and cyclohexanone. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc., pp. –.
- Fodor, L., 2007. Method for reducing cyclohexenone content of a cyclohexenone-containing organic mixture.  
URL <https://www.google.com/patents/US7199271>
- Foppa, L., Dupont, J., 2015. Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives. CHEM. SOC. REV. 44 (7), 1886–1897.
- Garland, C. W., Nibler, J. W., Shoemaker, D. P., 2003. Experiments in physical chemistry. McGraw Hill, New York.
- Gerber, R. P., Soares, R. P., 2013. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. Brazilian Journal of Chemical Engineering 30 (1), 1–11.
- Green, D., Perry, R., 2007. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition. McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education.
- Gupta, V., Kothari, V., 1997. Manufactured Fibre Technology. Springer Netherlands.
- Gut, G., Jaeger, R., 1982. Kinetics of the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a zinc-oxide catalyst in a gradientless reactor. Chem. Eng. Sc. 37 (2), 319–326.
- Haerle, H., Klausener, A., Fiege, H., Oct. 26 1995. Cyclic olefin prodn. by aromatic hydrocarbon hydrogenation. DE Patent App. DE19,944,414,328.  
URL <https://www.google.lt/patents/DE4414328A1?cl=en>
- Halpern, A., McBane, G., 2006. Experimental Physical Chemistry: a laboratory textbook. Macmillan.
- Hamielec, A. E., Tobita, H., 2000. Polymerization Processes, 1. Fundamentals. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ch. 1. Fundamentals.

Horn, P., Fuchs, H., Apr. 7 1982. Crystallisation process for the purification of crude caprolactam. EP Patent 0,010,271.

URL <https://www.google.ch/patents/EP0010271B1?cl=en>

Housmans, J., Van, N., Plantema, O., Nov. 8 1988. Process for preparing cyclohexanol and cyclohexanone. CA Patent 1,244,475.

URL <https://www.google.com/patents/CA1244475A?cl=en>

Immel, O., Schwarz, H., Aug. 12 1975. Process for the purification of caprolactam. US Patent 3,899,485.

URL <http://www.google.ch/patents/US3899485>

Inaba, Y., Kurokawa, Y., Hirakawa, T., Oyama, K., Sep. 14 1993. Ion exchange purification method of aqueous caprolactam solution. US Patent 5,245,029.

URL <https://www.google.si/patents/US5245029>

Incropera, F., DeWitt, D., 1999. Fundamentos de transferencia de calor. Pearson Educación.

IHS, 2016. Chemical economics handbook: Nylon resins. <https://www.ihs.com/products/nylon-resins-chemical-economics-handbook.html> (visitada en marzo 2016).

Jodra, L. G., Romero, A., Garcia-Ochoa, F., Aracil, J., 1981a. Analysis of the impurities in industrial epsilon-caprolactam. hypothesis of formation. J. Appl. Polym. Sci. 26 (Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 3271–82.

Jodra, L. G., Romero, A., Garcia-Ochoa, F., Aracil, J., 1981b. Impurity content and quality definition of commercial epsilon-caprolactam. Ind. Eng. Chem. Prod. RD. 20 (3), 562–566.

Joris, G., Nov. 19 1957. Process for purifying epsilon-caprolactam. US Patent 2,813,858.

URL <https://www.google.si/patents/US2813858>

- Kajikuri, H., Tojima, H., Nakamura, T., Kitamura, M., Mar. 8 1995. Process for purification of epsilon-caprolactam. EP Patent App. EP19,940,306,137.  
URL <https://www.google.si/patents/EP0641778A1?cl=en>
- Keller, T., Gorak, A., 2013. Modelling of homogeneously catalysed reactive distillation processes in packed columns: Experimental model validation. *Computers & Chemical Engineering* 48, 74–88.
- Kiran, B., Jana, A. K., 2015. A hybrid heat integration scheme for bioethanol separation through pressure-swing distillation route. *Separation and Purification Technology* 142, 307–315.
- Klein, D., 2013. *Organic Chemistry*, 2nd Edition:. John Wiley & Sons.
- Kohan, M. I., Mestemacher, S. A., Pagilagan, R. U., Redmond, K., 2000. *Polyamides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ch. Polyamides.
- Kolská, Z., Russell, G.zicka, V., Gani, R., 2005. Estimation of the enthalpy of vaporization and the entropy of vaporization for pure organic compounds at 298.15 k and at normal boiling temperature by a group contribution method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (22), 8436–8454.
- Kuma, K., 1989. Process for preparing oximes. patent ep0346674a1.  
URL <http://www.google.com.sl/patents/EP0346674A1?cl=es>
- Langley, P., Tulip, R., Oct. 25 1977. Cyclohexane oxidation process. US Patent 4,055,600.  
URL <https://www.google.com/patents/US4055600>
- Li, J. J., 2009. *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Ch. Beckmann rearrangement, pp. 33–35.
- Ling, T., Van Winkle, M., 1958. Properties of binary mixtures as a function of composition. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series* 3 (1), 88–95.

- Liu, G. Q., Wu, J., Luo, H. A., 2012a. Ammoximation of cyclohexanone to cyclohexanone oxime catalyzed by titanium silicalite-1 zeolite in three-phase system. *Chin. J. Chem. Eng.* 20 (5), 889–894.
- Liu, Y., Yang, B. L., Li, S. S., 2012b. Process simulation based on experimental investigations for 3-methylthiophene alkylation with isobutylene in a reactive distillation column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (29), 9803–9811.
- Lorenzo, D., Santos, A., Simon, E., Romero, A., 2013a. Kinetic of alkali catalyzed self-condensation of cyclohexanone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2257–2265.
- Lorenzo, D., Santos, A., Simon, E., Romero, A., 2013b. Kinetics of alkali-catalyzed condensation of impurities in the cyclohexanone purification process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (45), 15780–15788.
- Luis, P., Wouters, C., Van der Bruggen, B., Sandler, S. I., 2013. Measurement of activity coefficients of mixtures by head-space gas chromatography: General procedure. *J. Chromatogr. A* 1302, 111–117.
- Mantegazza, M., Padovan, M., Petrini, G., Roffia, P., 1994. Direct catalytic process for the production of hydroxylamine. patent us5320819.  
URL <https://www.google.com/patents/US5320819>
- Mantegazza, M., Paparatto, G., Petrini, G., Fornasari, G., Trifirò, F., Scaros, M., Prunier, M., 1995. *Catalysis of Organic Reactions*. Marcel Dekker, New York.
- Mantegazza, M. A., Cesana, A., Pastori, M., 1996. Ammoximation of ketones on titanium silicalite. a study of the reaction byproducts. *Top. Catal.* 3 (3-4), 327–335.
- Mark, J. E., 1996. *Physical properties of polymers handbook*. Springer.
- Matthies, P., Seydl, W. F., 1986. *High Performance Polymers: Their Origin and Development: Proceedings of the Symposium on the History of High Performance Polymers at the American Chemical Society Meeting held in New York, April 15–18, 1986*. Springer Netherlands, Dordrecht, Ch. History and Development of Nylon 6, pp. 39–53.

- Meier, H., Van Esbroeck, J., Terweduwe, E., Mar. 8 1994. Process for purification of cyclohexanone. US Patent 5,292,960.
- MATWEB, 2017. <http://www.matweb.com/reference/manufacturers.aspx?matgroupid=17> (visitada marzo 2017).
- Musser, M. T., 2000. Cyclohexanol and Cyclohexanone. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, book section Cyclohexanol and Cyclohexanone.
- Nagahara, H., Ono, M., Konishi, M., Fukuoka, Y., NOV 1997. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. APPLIED SURFACE SCIENCE 121, 448–451.
- Nguyen, M. T., Raspoet, G., Vanquickenborne, L. G., 1997. Mechanism of the beckmann rearrangement in sulfuric acid solution. J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2 (4), 821–826.
- Nikiforova, N., Zhavnerko, K., 1974. Dehydrogenation of cyclohexanol with copper on various carriers. Petroleum Chemistry U.S.S.R. 14 (1), 25 – 31.
- Novak, Z., Kravanja, Z., Grossmann, I. E., 1996. Simultaneous synthesis of distillation sequences in overall process schemes using an improved minlp approach. Computers & Chemical Engineering 20 (12), 1425–1440.
- NIST, 2016. Chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. (visitada en septiembre 2016).
- Nylon, P., 2011. 2011 yellow book. <http://www.process-worldwide.com/global-polyamide-market-overcomes-crisis-low-driven-by-chinese-economy-a-321131/> (visitada Marzo 2016).
- Nylon, P., 2015. 2015 yellow book. <http://english.kohanjournal.com/News/13923-PCI-Nylon-Yellowbook-2015-now-available.pdf> (Visitada Marzo 2016).
- Ogata, Y., Okano, M., Matsumoto, K., 1955. Kinetics of the beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. Journal of the American Chemical Society 77 (17), 4643–4646.
- Oluji, Sun, L., de Rijke, A., Jansens, P. J., 2006. Conceptual design of an internally heat integrated propylene-propane splitter. Energy 31 (15), 3083–3096.

- Plantema, O. G., 1980. Purification of cycloalkanone-containing mixtures resulting from oxidation of cycloalkanes. CAPLUS AN 1980:198008(Patent).
- Pleseck, J., 1956. Condensation aldol reaction of the aldol type ii. self-condensation of cyclohexanone. *Chemick?© listy* 50, 252–257.
- Pohorecki, R., Baldyga, J., Moniuk, W., Podgórska, W., Zdrójkowski, A., Wierzchowski, P. T., 2001. Kinetic model of cyclohexane oxidation. *Chemical Engineering Science* 56 (4), 1285 – 1291.
- Pozzo, L. D., Fornasari, G., Monti, T., 2002. Ts-1, catalytic mechanism in cyclohexanone oxime production. *Catalysis Communications* 3 (8), 369 – 375.
- Rafiee, H. R., Ranjbar, S., Poursalman, F., 2012. Densities and viscosities of binary and ternary mixtures of cyclohexanone, 1,4-dioxane and isooctane from  $t = (288.15$  to  $313.15)$  K. *J. Chem. Therm.* 54, 266 – 271.
- Rapp, G., Fuchs, H., Thomas, E., 1977. Manufacture of cyclohexanone oxime.  
URL <http://www.google.com/patents/US4031139>
- Reddy, J. S., Sivasanker, S., Ratnasamy, P., 1991. Ammoximation of cyclohexanone over a titanium silicate molecular-sieve, ts-2. *J. Mol. Catal.* 69 (3), 383–392.
- Reepmeyer, F., Repke, J. U., Wozny, G., 2003. Analysis of the start-up process for reactive distillation. *Chemical Engineering & Technology* 26 (1), 81–86.
- Reimer, R., Oct. 14 1993. High rate process for preparation of cyclohexanol and cyclohexanone. WO Patent App. PCT/US1993/003,070.  
URL <https://www.google.ch/patents/WO1993020033A1?cl=en>
- Reimschuessel, H. K., 1977. Nylon 6. chemistry and mechanisms. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* 12 (1), 65–139.
- Reingold, I. D., Bowerman, C., John, M., Walters Jr, R. S., Daglen, B. C., Butterfield, A. M., Gembick??, M., 2006. An acid-catalyzed michael aldol reaction. *Tetrahedron Letters* 47 (10), 1653–1655.

- Ritz, J., Fuchs, H., Kieczka, H., Moran, W. C., 2000a. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, book section Caprolactam.
- Ritz, J., Fuchs, H., Perryman, H. G., 2000b. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, book section Hydroxylamine.
- Roffia, P., Padovan, M., Moretti, E., De Alberti, G., 1988. Catalytic process for preparing cyclohexanone-oxime.
- URL <http://www.google.com.tr/patents/US4745221>
- Romero, A., Santos, A., Escrig, D., Simon, E., 2011. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed. *Appl. Catal., A* 392, 19–27.
- Romero, A., Santos, A., Yustos, P., 2004. Effect of methyl- $\epsilon$ -valerolactams on the quality of  $\epsilon$ -caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1557–1560.
- Romero, A., Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., 2005. Kinetic study of the oxidation of epsilon-caprolactam impurities with permanganate for pz estimation. *J. Ind. Eng. Chem.* 11 (1), 88–95.
- Romero, A., Yustos, P., Santos, A., 2003. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone: Influence of methylcyclopentanols on the impurities obtained in epsilon-caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (16), 3654–3661.
- Schlack, P., Jul. 15 1941. Rearrangement reaction of oxevies. US Patent 2,249,177.
- URL <https://www.google.com/patents/US2249177>
- Schmidt-Traub, H., Gorak, A., 2007. Integrated Reaction and Separation Operations: Modelling and experimental validation. *Chemische Technik / Verfahrenstechnik*. Springer Berlin Heidelberg.
- Serna, P., Lopez-Haro, M., Calvino, J. J., Corma, A., APR 25 2009. Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime with H-2 on decorated Pt nanoparticles. *JOURNAL OF CATALYSIS* 263 (2), 328–334.

- Shim, H., Kim, J., 1999. The prediction of vapor-liquid equilibrium data for cyclohexanol-cyclohexanone system at subatmospheric pressure. *J Korean Ind Eng Chem* 10, 677–681.
- Shuikin, N., Erivanskaya, L., 1960. Catalytic hydrogenation of phenols. *Russ. Chemi. Rev.* 29 (5), 309–320.
- Simon, E., 2013. Deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona con catalizadores de cobre. Ph.D. tesis, Univerdad Complutense de Madrid.
- Simon, E., Pardo, F., Lorenzo, D., Santos, A., Romero, A., 2012. Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation. *Chem. Eng. J.* 192, 129–137.
- Simons, A., Zevert, L., Sep. 10 2002. Process for purifying caprolactam. US Patent 6,448,395.  
URL <https://www.google.com/patents/US6448395>
- Smeets, T., Hangx, G., Aug. 11 2005. Process for recovering caprolactam. US Patent App. 10/495,862.  
URL <https://www.google.ch/patents/US20050176954>
- Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., 1996a. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill.
- Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., 1996b. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill.
- Snagovskii, Y. S., Strelets, M. M., Lyubarskii, G. D., 1972. Mechanism and kinetics of hydrogenation of phenol on a palladium catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry* 8 (2), 195–199.
- Sowa, J., 2005. Catalysis of Organic Reactions. Chemical Industries. CRC Press.
- Steele, W. V., Chirico, R. D., Knipmeyer, S. E., Nguyen, A., 1997. Vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line, measurements for cyclohexanol, 2-cyclohexen-1-one, 1,2-dichloropropane, 1,4-*di-tert-butylbenzene*, –2–



- ethylhexanoic acid*, 2 – (*methylamino*)*ethanol*, perfluoro-*n*-heptane, and sulfolane. J. Chem. Eng. D. 42 (6), 1021–1036.
- Tan, K., Fujii, K., Nakamura, M., Hanada, K., Oct. 9 1991. Process for removing impurities from the mixture of cyclohexanone and cyclohexanol. EP Patent App. EP19,910,104,924.  
URL <http://www.google.co.uk/patents/EP0450498A1?cl=ja>
- Tan, K., Hironaka, T., Nakamura, M., Feb. 13 1990. Method for producing high-purity caprolactam. US Patent 4,900,821.  
URL <https://www.google.si/patents/US4900821>
- Taylor, R., Krishna, R., 2000. Modelling reactive distillation. Chemical Engineering Science 55 (22), 5183–5229.
- Tecnon Orbichem Enterprise, 2016. Polyside & intermediates including caprolactam. [http://http://www.orbichem.com/Chemical\\_Business\\_Focus.aspx?ReportID=18&ProductID=28&DontShow=1](http://http://www.orbichem.com/Chemical_Business_Focus.aspx?ReportID=18&ProductID=28&DontShow=1) (visitada en septiembre 2016).
- Thijert, M., van der Knaap, T., Haverkort, J., Jul. 23 1996. Process for the purification of a water- $\epsilon$ -caprolactam mixture. US Patent 5,539,106.  
URL <https://www.google.si/patents/US5539106>
- Trakhanov, P. K., Kruk, V. S., Maksimuk, Y. V., 2003. Base-catalyzed autocondensation of cyclohexanone. Russian Journal of Applied Chemistry 76 (12), 1955–1957.
- Tsujiuchi, S., 2012. Method for producing oxime.  
URL <http://www.google.de/patents/US20120016161>
- Van Dortmont, G., Horsels, M., Parton, R., Tinge, J., Aug. 13 2013. Cyclohexanone production process with multiple post-distillation. US Patent 8,507,729.  
URL <https://www.google.com/patents/US8507729>
- Van Peppen, J., May 14 1991. Process for production cyclohexanol. US Patent 5,015,787.  
URL <https://www.google.ch/patents/US5015787>

- Van Peppen, J., Fisher, W., May 30 1978. Production of cyclohexanone. us patent 4,092,360.  
URL <https://www.google.ch/patents/US4092360>
- Viswanathan, J., Grossmann, I. E., 1993a. An alternate minlp model for finding the number of trays required for a specified separation objective. *Computers & Chemical Engineering* 17 (9), 949–955.
- Viswanathan, J., Grossmann, I. E., 1993b. Optimal feed locations and number of trays for distillation-columns with multiple feeds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (11), 2942–2949.
- Wei, D., Han, S., Wang, B., 2014. Excess molar enthalpies for binary mixtures of cyclopentanone, cyclohexanone, or cycloheptanone with n-nonane at  $t = 298.15\text{K}$  and atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 76, 87 – 92.
- Weissermel, K., Arpe, H., 2008. *Industrial Organic Chemistry*. Wiley.
- Wyatt, L., Benneker, A. H., Schouteten, A. P. H., 2004. Process for reducing the aldehyde concentration in a mixture comprising cyclohexanone and one or more aldehydes. CAPLUS AN 2004:525093(Patent).
- Yamabe, S., Tsuchida, N., Yamazaki, S., 2005. Is the beckmann rearrangement a concerted or stepwise reaction? a computational study. *The Journal of Organic Chemistry* 70 (26), 10638–10644.
- Yu, P., Zhu, Z., Luo, Y., Hu, Y., Lu, S., 2005. Purification of caprolactam by means of an electrodeionization technique. *Desalination* 174 (3), 231 – 235.
- Zecchina, A., Spoto, G., Bordiga, S., Geobaldo, F., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M., Mantegazza, M., Roffia, P., Kaliaguine, S., Krauss, H., Sivasanker, S., 1993. ammoximation of cyclohexanone on titanium silicalite - investigation of the reaction-mechanism. In: Guzzi, L., Solymosi, F., Tetenyi, P. (Eds.), *New Frontiers In Catalysis, Pts A-C. Vol. 75 of studies in surface science and catalysis*. Council Congress Catalysis; Hungarian Acad Sci; Chem Soc Hungary; Int Union Pure & Appl Chem, pp. 719–729, 10th international congress on catalysis, Budapest, Hungary, jul 19-24, 1992.

- Zhang, T., Wang, Z., Zhao, Q., Li, F., Xue, W., 2015. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-Zn/MCM-41. *Journal of Nanomaterials* 2015, 8.
- Zuidhof, K. T., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C., 2010. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam in microreactors. *AIChE Journal* 56 (5), 1297–1304.
- Zurbano, L. G., 2007. Evolución de impurezas en el proceso de fabricación de caprolactama. Ph.D. tesis, Universidad Complutense de Madrid.

### Cálculo de propiedades termodinámicas.

---

#### *A.1. Cálculo de la presión de saturación de los compuestos puros.*

La presión de saturación de los compuestos puros se calcula con la Ecuación de Antoine modificada (Ec. A.1, donde  $P_j^{sat}$  se mide en bar y la temperatura  $T$  en K.) y los parámetros de la base de datos de compuestos puros NIST (NIST, 2016), recogidos en la Tabla A.1.

$$\ln(P_j^{sat}) = A + \frac{B}{T + C} + D \cdot T + E \cdot \ln(T) + F \cdot T^G \quad (\text{A.1})$$

#### *A.2. Cálculo de la entalpía de una mezcla líquida.*

La entalpía de una mezcla líquida se calcula a partir de las entalpías de los compuestos puros en estado líquido ponderada con la composición molar de la mezcla (Smith y col., 1996b).

**Tabla A.1:** Parámetros de la ecuación de Antoine modificada (Ec. A.1), cuando  $P_j^{sat}$  se expresa en *bar* y la temperatura en *K*.

	ONA	OL	Agua	2-ciclohexen-1-ona	Dímeros	Diona
A	73.911	177.677	62.136	46.824	63.325	72.830
B	-7944	-14337	-7258	-7242	-9771	-12977
C	0	0	0	0	0	0
D	0	0	0	0	0	0
E	-9.286	-24.148	-7.304	-5.012	-7.144	-8.164
F	5.00E-06	1.07E-05	4.17E-06	2.87E-18	2.06E-18	7.03E-19
G	2	2	2	6	6	6

$$\Delta H^L = \sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot \Delta H_j^L \quad (\text{A.2})$$

donde  $\Delta H^L$  es la entalpía de la fase líquida en  $J \cdot kmol^{-1}$  y  $\Delta H_j^L$  es la entalpía del compuesto puro  $j$  en estado líquido, la cual se puede calcular mediante la Ecuación A.3.

$$\Delta H_j^L = \int_{T_{ref}}^{T_L} Cp_j^L(T) \cdot dT \quad (\text{A.3})$$

donde  $Cp_j^L$  es el calor específico del compuesto puro  $j$  en fase líquida expresado en  $J \cdot kmol^{-1} \cdot K$ . Se calcula con la Ecuación A.4 y los parámetros recogidos en la Tabla A.2. Estos parámetros se obtienen mediante la simulación de la propiedad termodinámica en Aspen Plus v9.0 y su ajuste por regresión a la ecuación polinómica A.4.

$$Cp_j^L = +A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{A.4})$$

**Tabla A.2:** Parámetros de la ecuación del calor específico del compuesto puro  $j$  en fase líquida (Ec. A.4), cuando  $Cp_j^L$  se expresa en  $J \cdot kmol^{-1} \cdot K$ .

	ONA	OL	Agua	2-ciclohexen-1-ona	Dímeros	Diona
$A \cdot 10^{-5}$	6.55	11.60	4.53	3.01	4.05	5.58
$B \cdot 10^{-3}$	-5.63	-11.7	-4.12	-2.33	-2.84	-3.40
C	22.43	49.28	16.40	10.50	12.79	13.78
$D \cdot 10^2$	-3.74	-8.38	-2.88	-1.79	-1.93	-2.00
$E \cdot 10^5$	2.38	5.12	1.96	1.15	1.06	1.07

### A.3. Cálculo de la entalpía de una mezcla vapor.

La entalpía en fase vapor de una mezcla se calcula con la Ecuación A.5, a partir de la composición de la mezcla vapor y la entalpía del compuesto puro  $j$ . Esta última propiedad se puede calcular como la suma de la entalpía del compuesto puro líquido a la temperatura  $T$  y el calor latente de vaporización a esta temperatura (Smith y col., 1996b).

$$\Delta H^V = \sum_{j=1}^{NC} y_j \cdot \Delta H_j^V \quad (A.5)$$

$$\Delta H_j^V = \Delta H_j^L + \Delta_{vap} H_{m,j}^* \quad (A.6)$$

donde  $\Delta H_j^L$  se calcula con la Ecuación A.3 y  $\Delta_{vap} H_{m,j}^*$  con la Ecuación de Watson modificada (Ec. A.7) (Green y Perry, 2007) y los parámetros de la Tabla A.3. Estos parámetros se obtienen al ajustar los datos obtenidos por la estimación de la entalpía de los compuestos puros en función de la temperatura por el método de Gani (Kolská y col., 2005).

$$\Delta_{vap}H_{m,j}^*(T) = B \cdot \left( \Delta_{vap}H_{m,j}^*(273) \frac{1 - \frac{T}{T_c}}{1 - \frac{273}{T_c}} \right)^A \quad (A.7)$$

**Tabla A.3:** Parámetros de la Ecuación de Watson modificada para el cálculo de la entalpía de vaporización de los compuestos puros a una temperatura.

	ONA	OL	Agua	2-ciclohexen-1-ona	Dímeros	Diona
$T_c$	665	647	647	693	769	801
$\Delta_{vap}H_{m,i}^*(273) \cdot 10^{-7}$	4.60	6.73	4.44	4.83	6.82	10.84
A	0.42	0.65	0.33	0.41	0.35	0.43
$B \cdot 10^{-4}$	3.02	0.49	13.94	3.81	11.56	3.73

### Cálculo de propiedades de transporte.

---

#### *B.1. Cálculo de la densidad de una mezcla líquida.*

La densidad de una mezcla líquida se calcula a partir de la densidades de los compuestos puros que la componen a la temperatura indicada, tal y como se describe en la Ecuación B.1.

$$\rho_t^L = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \rho_i \quad (\text{B.1})$$

donde la densidad líquida del compuesto puro  $i$ ,  $\rho_i^L$ , se calcula a partir de datos experimentales que se ajustan a la ecuación de Rackett (Green y Perry, 2007).

$$\rho_j^L = \frac{A}{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^D} \quad (\text{B.2})$$

la  $\rho_j$  se mide en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y el valor de los parámetros y la temperatura crítica se resumen en la Tabla B.1.



**Tabla B.1:** Valores de los parámetros de la ecuación de Rackett para la densidad de compuestos puros en estado líquido.

	A	D	$T_C/K$	Ref.:
ONA	1132.40	-0.309	664.9	(Wei y col., 2014)
OL	1128.64	-0.287	647.1	(Ling y Van Winkle, 1958)
Agua	1121.15	-0.190	693.0	(Green y Perry, 2007)
2-ciclohexen-1-ona	1171.66	-0.312	647.1	(Steele y col., 1997)
Dímeros	1182.10	-0.256	769.0	Est. con método de Rackett
Diona	1290.90	-0.248	801.0	Est. con método de Riedel

## B.2. Cálculo de la viscosidad de una mezcla líquida.

La viscosidad de una mezcla líquida puede estimarse a partir de la viscosidades de los compuestos puros, que se calculan ajustando datos bibliográficos para la ONA, el OL y el agua. Para los dímeros, dionas y 2-ciclohexen-1-ona se estiman con el método de Sastri-Rao. Los datos de viscosidad frente a temperatura se ajustan a la Ecuación de Andrade, donde la viscosidad  $\mu_j$  medida en  $Pa \cdot s$  se calcula con la Ecuación B.4 y los parámetros de la Tabla B.2.

$$\mu^L = \sum_{i=j}^{NC} x_i \cdot \mu_j^L \quad (B.3)$$

$$\mu_j^L = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right). \quad (B.4)$$

**Tabla B.2:** Parámetros de la Ecuación B.4 para el cálculo de viscosidad de los compuestos puros en estado líquido.

	$A / \text{pa} \cdot \text{s}$	$B / K$	Ref.
ONA	3.43E-07	2351.3	(Rafiee y col., 2012)
OL	8.07E-6	1621.9	(Rafiee y col., 2012)
Agua	1.03E-09	5285.9	Est. con método Sastri-Rao
2-ciclohexen-1-ona	3.32E-6	1912.7	(Ling y Van Winkle, 1958)
Dímeros	8.47E-6	2030.7	Est. con método Sastri-Rao
Diona	7.95E-6	2327.8	Est. con método Sastri-Rao



---

### Cálculo de hold-up de líquido.

---

El cálculo de la fracción de líquido que se forma en cada etapa de equilibrio teórica en la columna de destilación experimental se calcula mediante la correlación de Billet y Schultes para columnas empacadas con anillos Rasching (Billet y Schultes, 1999).

$$ht = \left( \frac{12\mu^L a_p^2 u_s^L}{\rho_t^L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (C.1)$$

donde  $\mu^L$  es la viscosidad de la mezcla líquida medida en  $Pa \cdot s$ ,  $\rho_t^L$  es la densidad de una mezcla líquida medida en  $kg \cdot m^{-3}$ , y  $g$  la constante de gravitación expresada en  $m \cdot s^{-2}$ . Se representa como  $a_p^2$  el área específica del empaquetado en  $m^2 \cdot m^{-3}$ . La velocidad superficial del líquido que se alimenta a una etapa de equilibrio ( $u_s^L$ ) se calcula como:

$$u_s^L = \frac{L}{\bar{\rho}^L \cdot A_t} \quad (C.2)$$

$u_s^L$  se expresa en  $m \cdot s^{-1}$  y es función del caudal molar del líquido que se alimenta a una etapa de equilibrio en  $kmol \cdot s^{-1}$ , la densidad molar de una mezcla líquida en  $kmol \cdot m^{-3}$  ( $\bar{\rho}^L$ ) y el área transversal de la columna  $A_t$  en  $m^2$ .



## ANEXO. D

---

### Cálculo de servicios en los intercambiadores de calor.

---

#### *D.1. Cálculo de caudal de agua de condensación.*

El caudal de agua de condensación se calcula conociendo la cantidad de calor eliminado en el condensador, que se obtiene del balance de energía de la Ecuación 5.53.

$$m_{cw} = \frac{Q_{cond}}{C_{p_{H_2O}} \cdot LMTD} \quad (D.1)$$

donde  $C_{p_{H_2O}}$  es el calor específico del agua calculado en el Anexo A con la Ecuación A.4,  $LMTD$  es el incremento de temperatura media logarítmica entre las corrientes de entrada y salida del cambiador cuando se alimentan en contracorriente (Incropera y DeWitt, 1999).

#### *D.2. Cálculo de caudal de vapor en el reboiler.*

El caudal de vapor  $m_v$  necesario en el reboiler se calcula con la Ecuación 5.55 y el calor latente de vaporización de agua a la temperatura del vapor de baja presión (134°C) con la Ecuación A.7 (Incropera y DeWitt, 1999)

$$m_v = \frac{Q_{reb}}{\Delta_{vap} H_{m, H_2O}^*(T)} \quad (D.2)$$

---

## Nomenclatura

---

5AL Pentanal.

6AL Hexanal.

$\Delta H^L$  Entalpía de una corriente en fase líquida,  $J \cdot kmol^{-1}$ .

$\Delta H^V$  Entalpía de una corriente en fase vapor,  $J \cdot kmol^{-1}$ .

$\Delta H_j^L$  Entalpía de un compuesto puro  $j$  a la temperatura  $T$  en fase líquida,  $J \cdot kmol^{-1}$ .

$\Delta H_j^V$  Entalpía de un compuesto puro  $j$  a la temperatura  $T$  en fase vapor.

$\Delta H_r^0$  Entalpía de reacción,  $kJ \cdot mol^{-1}$ .

$\Delta_{vap}H_{m,j}^*$  Entalpía de vaporización del compuesto  $j$  a la temperatura  $T$ ,  $J \cdot kmol^{-1}$ .

$\dot{C}_{ISTD}$  Concentración del compuesto usado como ISTD,  $mg \cdot kg^{-1}$ .

$\dot{C}_j$  Concentración del compuesto  $j$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ .

$\dot{F}$  Caudal molar de alimentación a la columna de destilación,  $mg \cdot min^{-1}$ .

$\dot{L}$  Caudal molar de líquido que abandona o se alimenta a un piso de equilibrio,  $mmol \cdot min^{-1}$ .

$\dot{V}$  Caudal de vapor que abandona o se alimenta a un piso de equilibrio,  $mmol \cdot min^{-1}$ .

A Suma de isómeros A1 + A2.

A1 2-(1-pentenil)-ciclohexanone.

A15 Amberlita 15.

A2 2-pentilidene-ciclohexanone.

$A_{ic}$  Área de intercambio de calor,  $m^2$ .

$A_{ISTD}$  Respuesta en unidades de área cromatográfica del compuesto usado como ISTD.

$A_j$  Respuesta en unidades de área cromatográfica del compuesto  $j$ .



$a_p^2$	Área específica del empaquetado, $m^2 \cdot m^{-3}$
$A_t$	Sección transversal de la columna, $m^2$ .
$B$	Suma de isómeros B1 + B2.
$B1$	2-(1-hexen-1-il)-ciclohexanone.
$B2$	2-hexilidene-ciclohexanone.
$B_c$	Caudal molar de fondo de columna.
$C$	Suma de isómeros C1 + C2.
$c$	Número de compuestos definidos en el modelo de destilación reactiva.
$C1$	1'-biciclohexil-2,3'-dione.
$C2$	1,1'-biciclohexil-2,2'-dione.
$c_{in}$	Coeficiente para el cálculo del CSC.
$C_j$	Concentración molar del compuesto j, $mmol \cdot kg^{-1}$
$c_m$	Coeficiente para el cálculo del CSC.
$c_p$	Coeficiente para el cálculo del CSC.
$C_{S_0}$	Concentración de centros activos en la Amberlita 15 en las condiciones iniciales de reacción, $mmol \cdot kg^{-1}$
$c_s$	Coeficiente para el cálculo del TC.
$c_t$	Coeficiente para el cálculo del TC.
$Cp_j^L$	Calor específico del componente j en estado líquido, $J \cdot kmol^{-1} \cdot K$ .
$CSC$	Coste de la carcasa de la columna, \$/año
$CXENONE$	2-ciclohexen-1-ona.
$D$	Dímeros: suma de isómeros D1 + D2 + D3.
$D1$	1-hidroxi-1,1-bi(ciclohexil)-2-ona.
$D2$	2-(1-ciclohexenil)ciclohexanona.
$D3$	2-ciclohexilideneciclohexanona.
$d_{col}$	Diámetro de la columna de destilación, $m$ .
$D_c$	Caudal molar de destilado.
$E_{a,i}$	Energía de activación, $kJ \cdot mol^{-1}$ .

## Anexo D. Cálculo de servicios en los intercambiadores de calor.

$F$	Caudal molar de alimentación a la columna de destilación, $mmol \cdot min^{-1}$ .
$F1$	dodecahidrotrifenileno.
$F2$	trihidroxiperhidrotrifenileno.
$FBR$	reactor de lecho fijo (Fixed bed-reactor).
$FID$	Detector de ionización de llama (Flare Ionization Detector).
$FR$	Factor de respuesta para el compuesto $j$ para un determinado método y equipo de análisis, $Area \cdot kg \cdot mg^{-1}$ .
$g$	Constante de gravitación, $m \cdot s^{-2}$ .
$GC$	Cromatografía de gases.
$HEC_{cond}$	Coste del Condensador, $\$/año$ .
$HEC_{Reb}$	Coste del reboiler, $\$/año$ .
$k_{0,i}$	Factor de frecuencia para la reacción $i$ , $kg^2 \cdot mmol^{-1} \cdot mmol_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$ .
$k_{c,i}$	Constante cinética para la reacción $i$ , $kg^2 \cdot mmol^{-1} \cdot mmol_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$ .
$K_{eq}$	Constante de equilibrio.
$k_i$	Constante cinética aparente para la reacción $i$ , $kg \cdot mmol^{-1} \cdot min^{-1}$ .
$KA - oil$	Mezclas ciclohexanol / ciclohexanona (Ketone, alcohol -oil).
$Ka_{H_2O}$	Constante de absorción de agua, $kg \cdot mmol^{-1}$ .
$L$	Caudal molar de líquido que abandona o se alimenta a un piso de equilibrio, $mmol \cdot min^{-1}$ .
$LMTD$	Diferencia de temperaturas media logarítmica en contracorriente.
$M\&S$	
$M_D$	Masa molecular media del destilado.
$n$	Orden de reacción para el catalizador.
$N_{(j,p)}$	Número de moles totales del compuesto $j$ en el piso $p$ , $mmol$ .
$n_{H_2O,s}$	moles de agua adsorbida en el sólido, $mmol$ .
$n_{H_2O}$	moles de agua formada en fase líquida, $mmol$ .
$n_{H_2O}^{est}$	moles de agua producida en la autocondensación de ciclohexanona calculada por estequiometría, $mmol$ .
$N_{rect}$	Número de pisos que conforman la sección de rectificación de la columna.

$N_{strip}$	Número de pisos que conforman la sección de stripping de la columna.
$N_{trays}$	Número de pisos totales que conforman la columna.
$OL$	Ciclohexanol.
$ONE$	Ciclohexanona.
$P$	Presión, <i>bar</i> .
$P_1$	Presión del piso inmediatamente inferior al condensador, <i>bar</i> .
$P_j^{sat}$	Presión de saturación del compuesto puro $j$ , <i>bar</i> .
$P_w$	Potencia aportada por la manta calefactora de la Figura 4.6, <i>W</i> .
$PM_j$	Peso molecular del componente $j$ .
$PTFE$	Poly etilen tereftalato, Teflón
$q_{cond}$	Calor intercambiado en el condensador, $J \cdot s^{-1}$ .
$Q_L$	Caudal de líquido alimentado al FBR, $mL \cdot min^{-1}$ .
$q_{reb}$	Calor intercambiado en el reboiler, $J \cdot s^{-1}$ .
$Q_s$	Caudal volumétrico de la corriente $s$ , $mL \cdot min^{-1}$ .
$Q_v$	Caudal volumétrico de vapor que se genera en el reboiler de la columna de rectificación experimental, $mL \cdot min^{-1}$ .
$R$	Constante de los gases ideales, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .
$r_1$	Velocidad de la reacción de autocondensación de ciclohexanona.
$r_2$	Velocidad de la reacción de eliminación de pentanal.
$r_3$	Velocidad de la reacción de eliminación de hexanal.
$r_4$	Velocidad de la reacción de eliminación de 2-ciclohexen-1-ona.
$r_i$	Velocidad de reacción.
$R_j$	Velocidad de producción del compuesto $j$ , $mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$
$RD$	Destilación reactiva.
$S_1$	Relación D2 a D3 formados.
$S_2$	Relación de D1 formado a suma de D2 y D3.
$SHXA$	Sulfato amónico de hidroxilamonio $(NH_2OH)(NH_4)(SO_4)$
$T$	Temperatura, <i>K</i>

## **Anexo D. Cálculo de servicios en los intercambiadores de calor.**

$T.O.S$	tiempo de alimentación de una corriente al reactor de lecho fijo (Time on stream).
$T1$	2,6-di(1-ciclohexenil) ciclohexanona.
$T2$	2,6-diciclohexilideneciclo hexanona.
$T3$	2-(1-ciclohexenil)-6- ciclohexilideneciclohexanona.
$T_{ref}$	Temperatura de referencia par el cálculo de entalpías.
$T_1$	Temperatura del piso inmediatamente inferior al condensador, $K$ .
$T_c$	Temperatura crítica, $K$ .
$TC$	Coste de un piso, $\$/año$ .
$Ts$	Trímetros.
$TUC$	Coste total unitario, $\$/kg_{ONE}$ .
$U$	coeficiente global de transmisión de calor, $W \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ .
$u_s^L$	Velocidad superficial del líquido que se alimenta una etapa de equilibrio, $m \cdot s^{-1}$
$V$	Caudal de vapor que abandona o se alienta a un piso de equilibrio, $mmol \cdot min^{-1}$ .
$VLE$	Equilibrio Líquido-Vapor (Vapor-Liquid Equilibrium).
$W$	Masa de catalizador, $g$ .
$X_j$	Conversión del compuesto $j$ .
$x_j$	Fracción molar en la fase líquida del compuesto $j$ .
$Y_j$	Rendimiento de producción del producto $j$ .
$y_j$	Fracción molar en la fase vapor del compuesto $j$ .
$z_j$	Fracción molar del compuesto $j$ en la corriente de alimentación.
$L$	Caudal molar de líquido que se alimenta a una etapa de equilibrio, $kmol \cdot s^{-1}$ .

## **Subíndices**

$0$	Inicial.
$B$	Residuo, fondo de columna.
$col$	Columna o torre de destilación.
$cond$	Condensador.

$D$	Destilado.
$eq$	Equilibrio.
$f$	Corriente de alimentación.
$i$	Reacción $i$ .
$j$	Componente $j$ .
$k$	Compuesto $k$ .
$L$	Líquido.
$LD$	Corriente de Reflujo $j$ .
$p$	Etapas de equilibrio o piso número $p$ .
$reb$	Reboiler.
$ref$	Condiciones de referencia.
$s$	Corriente de vapor o líquido que se alimenta lateralmente a una etapa de equilibrio, $mmol \cdot min^{-1}$ .
$t$	Sección trasversal de la columna.

### **Letras Griegas**

$\alpha$	Vector de variables binarias que indican la posición de alimentación de la corriente de reflujo en la zona de rectificación.
$\beta$	Vector de variables binarias que indican la posición de alimentación de la corriente de vapor generada en el reboiler en la zona de stripping.
$\delta$	Vector de variables binarias que indican la posición de alimentación de la corriente de catalizador.
$\gamma_j$	Coeficiente de actividad del componente $j$ en la fase líquida.
$\mu^L$	Viscosidad de una mezcla líquida, $Pa \cdot s$
$\mu_j^L$	Viscosidad del compuesto $j$ puro en fase líquida, $Pa \cdot s$ .
$v_{i,j}$	Coeficiente estequiométrico del compuesto $j$ en la reacción $i$ (<0 reactivo, >0 producto).
$\overline{\rho^L}$	Densidad molar de una mezcla líquida, $kmol \cdot m^{-3}$ .
$\rho_j^L$	Densidad del compuesto $j$ , $kg \cdot m^{-3}$ .

$\rho_t^L$  Densidad de una mezcla líquida,  $kg \cdot m^{-3}$ .

### ***Superíndices***

$L$  Fase líquida.

$V$  Fase vapor.